

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RÚBIA MARTINS BERNARDES RAMOS

OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA ENVOLVENDO ÍONS Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}
E Mg^{2+} NA DEGRADAÇÃO DE LIPÍDEOS

CURITIBA

2019

RÚBIA MARTINS BERNARDES RAMOS

OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA ENVOLVENDO ÍONS Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}
E Mg^{2+} NA DEGRADAÇÃO DE LIPÍDEOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, no curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Tirzhá Lins Porto Dantas

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

R1745o Ramos, Rúbia Martins Bernardes
Ozonização catalítica homogênea envolvendo íons Fe^{2+} , Cu^{2+} ,
 Mn^{2+} e Mg^{2+} na degradação de lipídeos [recurso eletrônico] /
Rúbia Martins Bernardes Ramos – Curitiba, 2019

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de
Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tirzhá Lins Porto Dantas

1. Ozonização. 2. Lipídeos. 3. Águas residuais. I. Universidade
Federal do Paraná. II. III. Dantas, Tirzhá Lins Porto. IV. Título.

CDD: 664.062

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de RÚBIA MARTINS BERNARDES RAMOS intitulada: Ozonização catalítica homogênea envolvendo ions de Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Mg^{2+} na degradação de lipídeos, sob orientação da Profa. Dra. TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS, que após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Julho de 2019.


TIRZHÁ LINS PORTO DANTAS

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


AMARO GOMES BARRETO JÚNIOR

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)


VITOR RENAN DA SILVA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

A todos colegas que contribuíram para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela saúde e disposição que me permitiu a realização deste trabalho.

À minha mãe, pai e irmã pela compreensão na ausência e por estarem ao meu lado mesmo à distância.

Ao Marcelo e família, que estão sempre em meu coração, pelo apoio ao decorrer destes anos.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^aTirzhá Lins Porto Dantas, pelo apoio, compreensão e ajuda no meu caminho de mestrado.

Aos meus amigos, Ana Paula Biz, Deolinda, Helen, Andresa, Heloísa, Luana, Leonam e Vinícius pela compreensão e palavras de amizade tão importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha avó Evarista, por acreditar em mim e ter a força de suportar a saudade.

Ao Prof. Dr. Evandro, por sempre me apoiar e me incentivar a seguir carreira acadêmica.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Cada um sabe a alegria e a dor que traz no coração”.

Epitáfio – Titãs

RESUMO

Os lipídeos estão presentes em elevadas concentrações nos efluentes de indústrias de alimentos causando inúmeros impactos negativos, dentre eles, destacam-se: o atraso no tratamento convencional, uma vez que acarreta em maior tempo de retenção hidráulica nas lagoas de estabilização e reduzem a solubilidade do oxigênio em água, causando a morte das espécies, quando depositados em corpos receptores d'água. Visando a problemática que envolve a presença de lipídeos em sistemas de tratamento de efluentes e quando em contato ao meio ambiente; este trabalho teve o objetivo de estudar a degradação de lipídeos presentes em leite através da ozonização catalítica homogênea com auxílio de diferentes espécies de íons: ferro, cobre, manganês e magnésio. O leite foi escolhido como fonte de lipídeos devido à alta concentração de triglicerídeos em sua matriz (99%); sendo este tipo de lipídeo o mais encontrado em alimentos e, conseqüentemente, em sistemas de tratamento de efluentes de muitas indústrias de alimentos. Além da avaliação da dosagem ($3 - 20 \text{ mg L}^{-1}$) dos diferentes íons metálicos; também foram avaliados a influência do pH ($2,0 - 8,5$) e da vazão mássica de ozônio ($0,3 \text{ e } 0,6 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$). Um modelo de pseudo primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais que permitiu a avaliação das taxas de reações ($k, \text{ min}^{-1}$) de cada condição avaliada. Por meio do estudo da cinética da reação conduzida na presença de cada espécie de íon metálico foi possível a determinação das dosagens ótimas em termos de degradação lipídica. A melhor condição obtida foi com a espécie de cobre ($0,6 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$) em $\text{pH}=8,5$. Além disso, o cálculo do valor efetivo pôde revelar a efetividade de cada espécie de catalisador nos sistemas avaliados e seguiu a ordem de $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. E por meio das principais reações envolvidas na ozonização, pôde-se extrair um conjunto de EDOs das reações envolvidas que se ajustou aos dados experimentais. A varredura espectral mostra a mineralização de outros compostos presentes no leite em conjunto com a formação de subprodutos oriundos da ozonização.

Palavras-chave: Ozonização catalítica homogênea. Lipídeos. Tratamento de Triglicerídeos. Águas residuais.

ABSTRACT

The lipids are present in high concentrations in effluents of food industries causing negatives impact, among them, stand out: The conventional treatment delay, as it entails most of the time of hydraulic retention at the lakes of stabilization and reduce the solubility of oxygen in water, causing the death of species when the lipids are thrown in receptors of water. Covering the problem which involves the presence of lipids in effluents treatment systems and when in contact to the environment, this research aimed to study the lipids degradation present in milk through the homogeneous catalytic ozonation with the support of different ions species: iron, copper, magnesium and manganese. The milk was chosen as lipid supply due to the high concentration of triglycerides matrix (99%); being this kind of lipid the most concentrated in foods and, consequently, in effluents treatment systems of many food industries. Besides of the dosage evaluation ($3 - 20 \text{ mg L}^{-1}$) of different metallic ions; it was also evaluated the pH fluency ($2.0 - 8.5$) and of the ozone flow rate (0.3 and $0.6 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$). A model pseudo first order was adjusted to the experimental data which allowed the evaluation of the reaction taxes ($k, \text{ min}^{-1}$) of each evaluated condition. Through the kinetics study of the reaction conducted in the presence of each species of metallic ion, was possible the determination of great dosages. The best conditions was the specie of copper ($0.6 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$) at $\text{pH}=8.5$. Besides that, the effective value could show the effectiveness of each species of catalyst in the evaluated systems and it followed the order $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Through the main reaction involved in ozonation, could extract a set of ODEs which was adjusted to the experimental data. The spectral scan shows the mineralization of other compounds present in milk and the formation of ozonation byproducts.

Keywords: Homogeneous catalytic ozonation. Lipids. Triglycerides treatment. Waste water.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – BUTIRÔMETROS DE GERBER	31
FIGURA 3.2 –CENTRÍFUGA DE GERBER.....	31
FIGURA 3.2 – REAÇÕES ENVOLVIDAS NO TESTE DO ÁCIDO HIDROXÂMICO .	32
FIGURA 3.4– SISTEMA DE OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HOMOGÊNEA	34
FIGURA 4.1 – AMOSTRAS DE LEITE SUBMETIDAS AO TAH (A) 0,2% (B) 1,2% (C) 1,7% (D) 3,0%.....	39
FIGURA 4.2 – CURVA PADRÃO OBTIDA PELO ESPECTRO UV-VISÍVEL ATRAVÉS DE SOLUÇÕES(■) DADOS, (--) LINHA DE TENDÊNCIA	40
FIGURA 4.3 – CORRELAÇÃO EXISTENTE ENTRE OS METODOS DE GERBER E O TAH (■) DADOS, (--) LINHA DE TENDÊNCIA.....	41
FIGURA 4.4 – DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Fe^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=2,0 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	43
FIGURA 4.5 – DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Fe^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=6,75 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	45
FIGURA 4.6 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Fe^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=8,5 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	47
FIGURA 4.7 – FATOR EFETIVO PARA CATALISADOR SULFATO DE FERRO (A) pH=2,0 (B) pH= 6,75 E (C) pH =8,5	49
FIGURA 4.8 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Mn^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=2,0 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	53
FIGURA 4.9 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Mn^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=6,75 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	55
FIGURA 4.10 – VALORES FINAIS DE pHs MEDIDOS AO FINAL DAS OZONIZAÇÕES CATALÍTICAS HOMOGÊNEAS SISTEMA $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$	56
FIGURA 4.11 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Mn^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=8,5(A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	58
FIGURA 4.12 – FATOR EFETIVO PARA CATALISADOR SULFATO DE MANGANÊS (A) pH=2,0 (B) pH= 6,75 E (C) pH =8,5	61
FIGURA 4.13 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Cu^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=2,0 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	63

FIGURA 4.14 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Cu^{2+} EM DIFERENTES	
CONDICÇÕES: pH=6,75 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	65
FIGURA 4.15 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Cu^{2+} EM DIFERENTES	
CONDICÇÕES: pH=8,5 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	67
FIGURA 4.16 – FATOR EFETIVO PARA CATALISADOR SULFATO DE COBRE (A)	
pH=2,0 (B) pH= 6,75 E (C) pH =8,5	69
FIGURA 4.17 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Mg^{2+} EM DIFERENTES	
CONDICÇÕES: pH=2,0 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	71
FIGURA 4.18 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Mg^{2+} EM DIFERENTES	
CONDICÇÕES: pH=6,75 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	73
FIGURA 4.19 – DEGRADAÇÃO LIPIDICA COM Mg^{2+} EM DIFERENTES	
CONDICÇÕES: pH=8,5 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	75
FIGURA 4.20 – FATOR EFETIVO PARA CATALISADOR SULFATO DE COBRE (A)	
pH=2,0 (B) pH= 6,75 E (C) pH =8,5	78
FIGURA 4.21 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LIPÍDEO EM FUNÇÃO DO	
TEMPO COM LINHAS REPRESENTANDO O MODELO (A)	
MODELO (B) FIGURA AMPLIADA COM LINHAS SOBREPOSTAS	
.....	80
FIGURA 4.22 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LIPÍDEO EM FUNÇÃO DO	
TEMPO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS OBTIDAS	
EXPERIMENTALMENTE	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – FONTES DE LIPÍDEOS E SUAS CONCENTRAÇÕES EM ÁGUAS RESIDUAIS.....	20
TABELA 2.2– CARACTERISTICAS DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS	20
TABELA 3.1 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS COM DIFERENTES ÍONS METÁLICOS	35
TABELA 4.1 – COMPARAÇÃO ENTRE O PERCENTUAL LIPÍDICO DESCRITO NAS EMBALAGENS DE LEITE COMERCIAL E O EXPERIMENTAL	39
TABELA 4.2 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 2,0$ (Fe^{2+}).....	44
TABELA 4.3 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 6,75$ (Fe^{2+}).....	46
TABELA 4.4 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 8,5$ (Fe^{2+}).....	48
TABELA 4.5 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 2,0$ (Mn^{2+}).....	54
TABELA 4.6 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 6,75$ (Mn^{2+}).....	56
TABELA 4.7 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 8,5$ (Mn^{2+}).....	59
TABELA 4.8 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 2,0$ (Cu^{2+})	64
TABELA 4.9 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 6,75$ (Cu^{2+})	66
TABELA 4.10 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 8,5$ (Cu^{2+})	68
TABELA 4.11 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 2,0$ (Mg^{2+}).....	72
TABELA 4.12 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 6,75$ (Mg^{2+}).....	74

TABELA 4.13 – CONSTANTES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (k , min^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH} = 8,5$ (Mg^{2+}).....	76
TABELA 4.14 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NO MODELO	79
TABELA 4.15 – CONCENTRAÇÕES DE H^+ E OH^- UTILIZADAS NO MODELO	79

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 OBJETIVOS.....	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 LIPÍDEOS NOS EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS	19
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	21
2.3 OZONIZAÇÃO	23
2.4 ESTADO DA ARTE - OZONIZAÇÃO CATALÍTICA	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 REAGENTES E CATALISADORES	30
3.2 MÉTODO DE GERBER	30
3.3 TESTE COLORIMÉTRICO DO ÁCIDO HIDROXÂMICO (TAH)	32
3.4 CURVA PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO LIPÍDICA.....	33
3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.....	33
3.6 DETERMINAÇÃO DE PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO LIPÍDICA E DESVIO PADRÃO.....	35
3.7 MODELO PARA O PERFIL DE DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO LIPÍDICA	
36	
3.8 FATOR EFETIVO.....	36
4 RESULTADOS	39
4.1 CURVA PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO LIPÍDICA.....	39
4.2 CORRELAÇÃO EXISTENTE ENTRE O MÉTODO DE GERBER E O TESTEDO ÁCIDO HIDROXÂMICO (TAH).....	41
4.3 OZONIZAÇÃO CATALÍTICA.....	42
4.3.1 Efeitos das dosagens de íons metálicos em sistemas de ozonização em diferentes pHs e vazões de ozônio.	42
4.3.1.1 Catalisador Sulfato de Ferro.....	42
4.3.1.2 Catalisador Sulfato de Manganês.....	51
4.3.1.3 Catalisador de sulfato de Cobre	62
4.3.1.4 Catalisador de sulfato de Magnésio	70
4.4 MODELO REACIONAL PROPOSTO	79

4.5 VARREDURA ESPECTRAL.....	82
5 CONCLUSÕES.....	83
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS	85
ANEXO 1	92
ANEXO 2	93
ANEXO 3	94
ANEXO 4.....	95
ANEXO 5	96
ANEXO 6.....	97
ANEXO 7	98
ANEXO 8.....	99
ANEXO 9.....	100
ANEXO 10	101
ANEXO 11	102
ANEXO 12	103
ANEXO 13.....	104
ANEXO 14	105
ANEXO 15.....	106

1 INTRODUÇÃO

Diferentes tipos de águas residuais como as provenientes da indústria de laticínios, indústrias de óleos comestíveis, de frigoríficos e de matadouros contém em sua composição notáveis quantidades de lipídeos. Quando em contato com meio ambiente, os lipídeos dificultam o transporte de oxigênio do meio causando a morte das espécies. E presentes nos sistemas convencionais de tratamento de efluentes; aumentam o tempo de retenção hidráulica em lagoas de estabilização, contribuem na formação de lodos de diferentes características e ocasionam o aumento da quantidade de agentes flocculantes a serem utilizados (MENDES *et al.*, 2005). Os lipídeos também podem causar a inibição do processo biológico e, devido à alta concentração de ácidos graxos em sua composição, diminuem o pH do meio ocasionando problemas de corrosão em tubos, tanques e bombas (RASIT *et al.*, 2015).

Visto que os tratamentos convencionais existentes não conseguem suprimir os problemas ocasionados por lipídeos em efluentes; novas tecnologias devem ser propostas para a degradação deste tipo de composto. Visando solucionar os problemas ocasionados por lipídeos nas estações de tratamentos convencionais; Mendes *et al.* (2005) estudaram o uso de enzimas lipases. No entanto; apesar destas enzimas apresentarem resultados eficientes reduzindo os impactos ambientais e aumentando a eficiência dos processos de tratamento, elas possuem características específicas – como instabilidade no meio orgânico e alto custo – que são apontados como fatores limitantes para sua utilização (COGNETTE; PEREIRA, 2017). Sendo assim, a utilização da ozonização catalítica pode ser uma alternativa a estes inconvenientes.

Comparada com os sistemas de tratamentos convencionais, a tecnologia de ozonização catalítica deve apresentar uma maior eficiência no tratamento em virtude da possibilidade de completa mineralização da matéria orgânica ocasionada pelos radicais hidroxil (OH^\bullet) gerados a partir da decomposição do ozônio com auxílio de íons metálicos. O radical hidroxil possui uma alta reatividade e uma baixa seletividade, o que possibilita sua interação com um grande número de moléculas através de diferentes mecanismos como abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica (BRITO; SILVA, 2012; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Além disto, íons metálicos de transição atuam como

excelentes promotores na formação de radicais livres na catálise de oxidação lipídica devido a transferência de elétron que ocorre durante a modificação de seu estado de oxidação (ARAÚJO, 2004). Recentes estudos têm abordado a degradação de substâncias como fármacos (ALSAGER *et al.*, 2018), efluentes têxteis (PAZDIZOR *et al.*, 2017), matéria orgânica (GUMUS; AKBAL, 2017) e corantes alimentícios (TORO, 2016) através da utilização deste processo. Nestes trabalhos houve a redução de importantes parâmetros de poluição ambiental apresentando resultados satisfatórios. Entretanto, não existem estudos que aplicam a técnica de ozonização catalítica homogênea na degradação lipídica.

Considerando o destaque da ozonização catalítica e por ser uma técnica promissora, este estudo teve o objetivo de avaliar a eficiência da degradação lipídica empregando as espécies de Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Mg^{2+} e em diferentes condições, avaliando a efetividade catalítica de cada sistema.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência das espécies de íons Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Mg^{2+} na ozonização catalítica homogênea de lipídeos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da ozonização catalítica e não catalítica na cinética de ozonização de lipídeos;
- Avaliar a influência da concentração de diferentes íons metálicos (ferro, cobre, manganês e magnésio) na cinética de ozonização de lipídeos;
- Avaliar os efeitos do pH e da concentração do ozônio na cinética de ozonização catalítica;
- Determinar concentrações ótimas para todos os sistemas visando a máxima eficiência da degradação lipídica;
- Analisar as taxas das reações das espécies metálicas;
- Propor o mecanismo de decomposição do ozônio por meio de cada espécie metálica.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 LIPÍDEOS NOS EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS

Os lipídeos são substâncias que possuem grande solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água. Podem ser encontrados sob a forma de óleos ou gorduras. Possuem uma ampla funcionalidade no corpo humano, desde isolamento térmico até o transporte de vitaminas lipossolúveis. Na indústria alimentícia, além de atuarem como agentes emulsificantes proporcionam sabor e palatibilidade aos alimentos (RIBEIRO; SERAVALI, 2007).

Na estrutura dos lipídeos encontram-se os ácidos graxos (AG), cujo massa molar representa 96% da massa total dessas moléculas (RIBEIRO; SERAVALI, 2007). Os ácidos graxos são a parte reativa e, na maioria das vezes, se apresentam em óleos e gorduras da forma linear e com números pares de carbono com um grupo carboxila terminal. Podem ser classificados como saturados ou insaturados dependendo da existência de duplas ligações. Segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2010), ácidos graxos de cadeia ramificada e com número ímpar de carbonos podem ser encontrados em microrganismos e na parte lipídica do leite.

Os ácidos graxos saturados possuem de 12 a 24 carbonos. São encontrados em óleos como mirístico, palmítico e o esteárico e possuem cadeias flexíveis de hidrocarbonetos pela liberdade de rotação proporcionada pelas ligações simples (OETTERER; D'ARCE; SPOTO, 2006). Já os ácidos graxos insaturados possuem uma ou mais ligações duplas as quais não proporcionam a habilidade de rotação e podem ser encontrados na forma cis- ou trans-. Outra característica relevante dos AG insaturados é a sua essencialidade e funcionalidade ao organismo humano; entretanto, o fato de possuírem insaturações os tornam mais oxi-reativos (OETTERER; D'ARCE; SPOTO, 2006).

A maioria dos ácidos graxos encontrados nas plantas e animais são esterificados com glicerol que possuem na estrutura uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos, denominando-os triacilgliceróis. A estrutura do ácido graxo pode variar conforme o número de átomos de carbono, grau de instauração e ramificação. A localização esteroespecífica dos ácidos graxos influencia no comportamento nutricional dos triacilgliceróis. Podem ser classificados em

monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis (triglicerídeos), sendo o último o mais comum em alimentos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Os triglicerídeos são substâncias predominantes no leite, totalizando 95% dos lipídeos e carregam consigo quantidades de di-e monoacilgliceróis, colesterol livre, ésteres, ácidos graxos, fosfolipídeos, glicolipídeos além das vitaminas lipossolúveis (ORDÓÑEZ, 2005).

Inúmeros são os efluentes os quais podem conter lipídeos em suas composições, dentre eles destacam-se: os efluentes de indústrias de óleos comestíveis; os efluentes das indústrias de derivados de leite e os efluentes de frigoríficos. A TABELA 2.1 demonstra os teores de lipídeos existentes em diferentes tipos de águas residuais.

TABELA 2.1- FONTES DE LIPÍDEOS E SUAS CONCENTRAÇÕES EM ÁGUAS RESIDUAIS

Tipos de águas residuais	Concentração de lipídeos (mg/L)
Doméstico	40-100
Matadouros Avícolas	Acima de 500
Indústria de Laticínios	4680
Restaurantes	68
Indústria de Sorvetes	845

FONTE: Mendes *et al.* 2005.

Dentre estes tipos; o da indústria de laticínios destaca-se, não só em relação aos teores de lipídeos, também em relação ao elevado volume de efluente líquido produzido e pela elevada demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO) (KUSHWAHA; SRIVASTAVA; MALL, 2010), como demonstra a TABELA 2.2.

TABELA 2.2 – CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

pH	5,5 – 7,5
Sólidos Suspensos Totais (mg L ⁻¹)	250 – 600
Turbidez (NTU)	15 –30
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	800 – 1200
Demanda Química de Oxigênio – DQO (mg L ⁻¹)	1500 – 3000
Demanda Biológica de Oxigênio – DBO (mg L ⁻¹)	350 –600

FONTE: O autor (2018).

Geralmente, os efluentes que apresentam lipídeos em sua composição também apresentam outros componentes como proteínas e carboidratos e são considerados, inclusive, biodegradáveis. No entanto, visto que os lipídeos se adsorvem aos microrganismos, o principal problema ocasionado pela presença de lipídeos em efluentes sujeitos a tratamentos convencionais é o aumento do tempo de retenção hidráulica e a lenta taxa de degradação em virtude do bloqueio de transferência de massa entre as células microbianas e a matéria orgânica solúvel (MENDES *et al.*, 2005; SUN *et al.*, 2014; RASIT *et al.*, 2015; MENG *et al.*, 2017).

Visando solucionar os problemas ocasionados por lipídeos em efluentes sujeitos a tratamentos convencionais foi proposto o uso de enzimas específicas tais como as lipases. O uso destas enzimas em efluentes contendo lipídeos apresentou resultados satisfatórios reduzindo os impactos ambientais e aumentando a eficiência dos processos de tratamento (MENDES *et al.*, 2005), mas a instabilidade no meio orgânico e o alto custo as tornam inviáveis (COGNETTE; PEREIRA, 2017).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são técnicas utilizadas para degradação de substâncias baseadas essencialmente na produção do radical hidroxil (OH^\bullet). O radical hidroxil possui uma alta reatividade e uma baixa seletividade o que possibilita sua interação com um grande número de moléculas através de mecanismos como abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica (BRITO; SILVA, 2012; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Diversas técnicas envolvem a geração de radical hidroxil, dentre elas destacam-se: os processos Fenton e foto-Fenton, a fotocatalise, a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e a ozonização.

O processo Fenton consiste na reação de H_2O_2 com íons de ferro (Fe^{2+}). Esta reação resulta em um íon Fe^{3+} , um íon hidroxila e um radical hidroxila (equação 2.1). Esta reação é favorecida em pH ácido; Segundo Hickwey (1995), o pH ótimo para o processo Fenton se dá em torno de 3 (três). Uma das vantagens dessa técnica é o uso de reagentes ou equipamentos simples levando em consideração que o ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre (BRITO; SILVA, 2012; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).



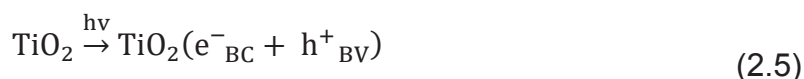
Quando o reagente Fenton é também combinado com a luz UV, a velocidade de degradação pode aumentar através do envolvimento de intermediários de ferro de alta valência (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Este processo é denominado foto-Fenton e este aumento é explicado pela regeneração de íons Fe^{2+} conseguida pela fotólise dos hidróxidos de ferro sintetizados e pelas reações fotoquímicas dos complexos formados com íons férrico e intermediários da degradação (Equações (2.2) e (2.3)).



O chamado tratamento fotoquímico é realizado pela combinação de H_2O_2 com luz UV. A luz UV estimula a decomposição do oxidante H_2O_2 em radicais hidroxil visto que este é capaz de absorver a radiação em um comprimento de onda de 280nm estimulando a clivagem homolítica da molécula, como pode ser visto na equação 2.4 (BRITO; SILVA, 2012).



Já a fotocatalise heterogênea é conduzida através de um semicondutor que necessita de ativação por luz. O princípio se baseia na promoção de um elétron da banda de valência para banda de condução. Essa promoção ocorre no mesmo momento que uma lacuna na banda de valência é formada, as quais demonstram obter potenciais que são suficientes positivos para a geração de radicais OH^\bullet . O princípio de geração de radical ocorre pela adsorção de moléculas de água na superfície do semicondutor (equações (2.5) a (2.8)). No entanto, a eficácia deste processo depende da competição entre a retirada do elétron da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna que, por sua vez, resulta na liberação de calor (equação (2.8)) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



2.3 OZONIZAÇÃO

Devido a sua configuração eletrônica, a molécula de ozônio possui caráter eletrofílico (pela ausência de elétrons em um dos oxigênios terminais) e nucleofílico (pelo excesso de carga negativa em um dos seus outros átomos de oxigênio). Isto torna o ozônio altamente reativo (BELTRÁN, 2004).

As reações com ozônio podem ser descritas por duas maneiras diferentes: as reações diretas e as reações indiretas.

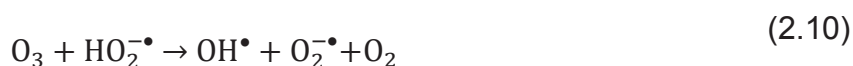
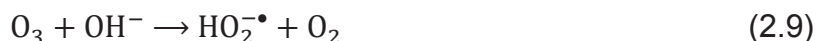
As reações diretas consistem no ataque direto da molécula de ozônio (O_3) às moléculas de compostos orgânicos. Dentre os mecanismos de reações diretas, destacam-se: as reações de oxirredução e as reações de substituição eletrofílica. As reações de oxirredução consistem na transferência de elétrons de uma espécie redutora para outra espécie oxidante. E, como o ozônio possui um alto potencial padrão de redução, perdendo apenas para o flúor, oxigênio e radicais hidroxilas, possui elevada capacidade de reagir com diversas moléculas (BELTRÁN, 2004).

As reações de substituição eletrofílica consistem no ataque de um agente eletrofílico, no caso o ozônio, em uma molécula orgânica como as dos fenóis ou das aminas aromáticas, por exemplo (BELTRÁN, 2004).

As cinéticas das reações diretas são consideradas lentas com um caráter do ozônio altamente seletivo, dificultando sua reação com uma ampla variedade de compostos (BELTRÁN, 2004).

Em contrapartida, as reações indiretas são de cinética bastante rápida (BELTRÁN, 2004) e estas reações se dão na presença de íons hidroxilas que formam

radicais iônicos hidropéroxidos que por sua vez proporcionam a decomposição do ozônio em radicais hidroxilas e radicais iônicos superóxidos (Equações (2.9) e (2.10)). A função destes íons é justamente de estimular a decomposição da molécula (O_3) em radicais hidroxilas, o que torna esse tipo de reação fortemente dependente do pH (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004; BELTRÁN, 2004; DANTAS *et al.*, 2007).



Ainda, por meio do uso de catalisadores, as taxas destas reações podem ser aceleradas. O uso de catalisadores em reações contendo ozônio acontece desde a década de 70, quando estudos relacionados ao tratamento de água contendo sais de metais de transição solúveis eram conduzidos e empregados para eliminação de matéria orgânica em efluentes. Este processo foi denominado como ozonização homogênea (BELTRÁN, 2004).

Nas reações de catálise homogênea, diversos metais podem ser utilizados, dentre eles: Fe, Mn, Ni, Co, Cd, Cu, Ag, Cr e Zn. Em geral, quando se utilizam reações contendo sais solúveis, algumas ponderações devem ser realizadas, como: o conhecimento da solubilidade do catalisador no meio onde ocorrerá a reação, a dificuldade do reuso dos catalisadores empregados e a utilização de técnicas de remoção de íons utilizados no processo (NOGUEIRA, 2014).

Óxidos metálicos também são utilizados para acelerar as taxas de reações (BELTRÁN, 2003; NOGUEIRA, 2014). Os óxidos mais utilizados são MnO_2 , Al_2O_3 , óxidos de ferro e óxidos metálicos mistos (NOGUEIRA, 2014). A degradação realizada via catálise heterogênea com a utilização de óxidos metálicos tem se mostrado a frente da catálise homogênea devido a capacidade de adsorção dos catalisadores que, combinada com as propriedades oxidativas do ozônio, aumenta a taxa de mineralização dos compostos orgânicos (CICCOTTI, 2014).

2.4 ESTADO DA ARTE - OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

Estudos envolvendo ozonização de lipídeos, mais precisamente de triglicerídeos, não foram encontrados até o presente momento. No entanto, tem sido realizado estudos referentes a aplicação de ozonização catalítica em efluentes os quais carregam consigo substâncias complexas de difícil degradação.

Gümus e Akbal (2017) realizaram um estudo no qual diferentes processos de ozonização foram avaliados em relação a degradação de ácido húmico, material com grande quantidade de matéria orgânica. Os processos de oxidação avaliados pelos autores foram: ozonização, ozonização catalisada na presença de zeólita revestida com ferro e ozonização catalisada com carbono granular ativado. Os resultados obtidos por ozonização catalítica apresentaram melhores resultados quando comparados com o processo de ozonização realizado isoladamente. A porcentagem de carbono orgânico dissolvido removido da solução quando se utilizou catalisadores de zeólita revestida de ferro e carbono ativado foram de 62% e 48,1%, respectivamente. Já quando se utilizou apenas ozonização nas mesmas condições de tempo e pH obteve-se uma remoção de somente 21,4%.

Um estudo realizado por Mousavi *et al.* (2017), no qual foi utilizada a ozonização e ozonização catalisada com carbono ativado para avaliar a remoção de matéria orgânica em águas eutrofizadas, foi observado um aumento desta matéria orgânica nas soluções quando aplicado o processo de ozonização sem catalisador. Os autores explicam esse fenômeno pelo fato da amostra tratada conter microrganismos que quando sofrem ataques da molécula de O_3 possuem suas membranas divididas em pequenos pedaços aumentando a concentração de matéria orgânica no meio. No entanto, quando se utiliza o processo com carbono ativado como catalisador esse fenômeno não é observado por causa da adsorção da matéria orgânica na célula do catalisador e sua consequente degradação por radicais hidroxilas.

A importância do tipo de catalisador utilizado na ozonização também foi avaliada por Chen *et al.* (2017). Os autores elaboraram um sistema de ozonização catalítica cuja base foi feita de óxido de alumínio Al_2O_3 revestido com quatro substâncias: Mn, Fe, Mg e Ce. O objetivo do estudo foi degradar águas residuais de uma refinaria de petróleo que continha em sua composição substâncias químicas refratárias. A remoção da carga orgânica do efluente sujeito ao tratamento com o

catalisador revestido foi duas vezes maior do que do efluente tratado com o sistema de ozonização isolado. O autor explica que o revestimento dos metais contribuiu para a formação de radicais hidroxila.

Estudos relacionados a degradação do fármaco bezafibrato em efluentes através de catalisadores e ozonização foram realizados por Xuet *et al.* (2016). No trabalho, foi utilizado lama vermelha proveniente de extração de bauxita como base para produção de catalisadores enriquecidos com Cério. Os autores tiveram como resultado uma melhor eficiência na remoção do fármaco citado quando o processo foi catalisado do que quando a ozonização foi utilizada isolada.

Para mineralização da substância cumilfenol; Ardizzone *et al.* (2011) realizaram um estudo no qual TiO_2 foi depositado em alumínio para ser utilizado em processos fotocatalíticos ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$). O resultado foi a mineralização da substância analisada. Um dos mecanismos propostos pelos autores ao sucesso da mineralização foi a presença de óxido de titânio depositada na lâmina de alumínio. Segundo os autores, o óxido possui rugosidades na superfície as quais adsorvem tanto o poluente como o ozônio o que favorece as reações de oxidação promovendo a mineralização da substância tóxica.

Diferentes tipos de catalisadores estão aptos para serem utilizados na ozonização. Um deles é a espuma de ferro-níquel. Este catalisador foi utilizado por Huang *et al.* (2019) na degradação de contaminantes presentes em águas residuais da indústria petroquímica. A biodegradabilidade do efluente estudado foi grandemente melhorada após a aplicação da técnica tendo como resultado a remoção de dois terços dos 66 compostos detectados

Zhang *et al.* (2016) desenvolveram um processo para tratamento de águas residuais envolvendo destilação por membrana para recuperação dos íons utilizados. Os autores atingiram altos teores de remoção de carbono orgânico total dos efluentes e conseguiram recuperar quase 100% os íons metálicos do processo. Em contrapartida, Peixoto e Filho (2010) estudaram os melhores parâmetros em relação a degradação de compostos orgânicos em águas residuais em um processo utilizando ozonização homogênea com o auxílio de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em pH ácido. Os autores identificaram sinergismos entre o ozônio molecular e os íons férricos em relação a geração de radicais hidroxilas, com vazão de ozônio de 5L h^{-1} e uma concentração de íons férricos de 5mg L^{-1} , como melhores valores para remoção de matéria orgânica.

Íons metálicos em conjunto com o ozônio (O_3/Fe^{2+} , O_3/Fe^{3+} , O_3/Mn^{2+} , O_3/Zn^{2+} , O_3/Co^{2+} e O_3/Ni^{2+}) foram utilizados em um estudo para descolorir efluentes de indústrias têxteis. Wu, Ku e Chang (2008) observaram que os íons puderam contribuir para a melhor eficiência na descolorização. No entanto, o sistema dependeu fortemente do pH do meio e do tipo de catalisador empregado em cada sistema. O íon Fe^{3+} se mostrou mais eficiente na descolorização em pH 5 e o íon Mn^{2+} em pH 2. Sobretudo, os autores enfatizaram que a descolorização do meio não implica necessariamente na redução da carga orgânica. Em contrapartida, um estudo realizado por Assalin, Silva e Durán (2006) mostrou eficiência na remoção de matéria orgânica com o uso de ozonização na presença de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} quando comparados a ozonização sem a adição de catalisadores. Assalin, Silva e Durán (2006) estudaram o uso do ozônio em conjunto com os íons Mn^{2+} e Cu^{2+} , como catalisadores do processo de decomposição do composto fenol. O Mn^{2+} foi o catalisador que aumentou significativamente a degradação do fenol. A remoção da matéria orgânica também foi estudada resultando em aumento de remoção de 4 para 63% em apenas 7 minutos de tratamento com este íon.

Em estudo realizado com efluente sintético de indústria de laticínios; Carvalho *et al.* (2018) estudaram a eficiência de sistemas envolvendo O_3/Mn^{2+} e O_3/H_2O_2 . A maior eficiência obtida no processo de degradação foi no processo O_3/H_2O_2 em comparação ao processo que utilizou o íon metálico Mn^{2+} como catalisador. No entanto, os autores enfatizaram que ambientes ácidos favoreceram ambos os processos devido a precipitação da caseína presente no efluente sintético.

Metais como Ti^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} também foram utilizados como catalisadores por Guo *et al.* (2018) com finalidade de proporem um modelo cinético químico baseado em O_3 e OH^\bullet . Para tal, experiências catalíticas homogêneas foram realizadas e comparadas à experiência de ozonização sem o uso de catalisadores. Os autores obtiveram sucesso na proposta de um modelo cinético generalizado para predição da redução de micropoluentes por ozonização catalítica homogênea e ainda concluíram que os metais utilizados contribuíram efetivamente para a degradação dos micropoluentes testados.

Xiong, Lai e Yang (2018) trabalharam com ozonizações catalíticas homogêneas utilizando eletrólise combinada com os processos Fenton e Peroxona na degradação da substância dimetilacetamida. Os estudos mostraram que a reação de

eletrólise combinada com O_3/Fe^{2+} teve desempenhos eficientes em todos os pHs estudados (3,0, 6,6 e 10). Em contrapartida, o processo de eletrólise/ O_3 combinado com o processo Fenton teve melhor desempenho em pH 3,0 e o processo de eletrólise/ O_3 combinado com peroxona teve eficiência em pH 6,6. Os autores concluíram que o processo de eletrólise combinado com ozonização possui grande capacidade para aprimorar os processos de ozonizações já existentes.

A degradação de anilina –um contaminante orgânico altamente tóxico–foi estudado por Zhang *et al.* (2017) em processos de ozonização catalítica homogênea. O estudo foi realizado com metais, como Fe, Co, Al e Cu. Entre os 4 metais estudados, o Cobre foi o metal que apresentou maior atividade catalítica para a degradação do contaminante orgânico, tendo sua degradação alcançado 98% em 24 minutos de reação. Os autores concluíram que a concentração de Cobre e o pH são parâmetros que influenciaram diretamente na degradação do composto.

Substâncias tóxicas e refratárias também são alvo de estudo envolvendo a técnica geradora de radicais, como por exemplo a degradação da substância química bisfenol A. Garoma e Matsumoto (2009) estudaram a ozonização catalítica deste componente em água contaminada variando parâmetros como vazão de ozônio, concentração inicial de poluente, pH do meio e concentração de íon bicarbonato. Os autores obtiveram resultados satisfatórios com a completa remoção da substância de águas contaminadas demonstrando que a faixa de pH que atingiu melhores resultados foi de 2 a 7. O íon bicarbonato também foi utilizado como catalisador quando substâncias farmacológicas do grupo sulfonamidas foram submetidas ao tratamento. Os resultados mostraram que, até a dosagem de 8 mM de catalisador, a taxa de degradação dos fármacos aumentou; depois disto, a eficiência diminuiu (GAROMA *et al.*, 2010).

Outro alvo para o estudo de oxidação são os corantes que, ao serem depositados em águas receptoras, possuem efeitos carcinogênicos. Rodriguez *et al.* (2017) estudaram a descolorização e a degradação do corante Rodamina 6G–corante utilizado em aplicações biotecnológicas. A ozonização foi considerada eficiente e o pH ótimo para a remoção do corante foi em torno de 6. A degradação do corante Laranja de Metila, também foi estudada por ozonização envolvendo íons ferrosos (O_3/Fe^{2+}) e o íon persulfato de sódio com ferro ($O_3/Fe^{2+}/PS$) em um leito empacotado rotativo. Os resultados mostraram que fatores como pH, velocidade de rotação,

relação gás-líquido e concentração de ozônio foram diretamente proporcionais ao aumento da degradação do corante e atingiram um máximo em pH = 4 e temperatura de 25 °C. No entanto, o sistema o qual teve o íon persulfato combinado com ozônio e ferro teve maior eficiência (GE *et al.*, 2016).

A remoção de sulfetos provenientes de indústrias de curtumes utilizando ozônio como agente oxidante foi avaliada por Umbarila-Ortega *et al.* (2019) em diferentes pHs, sendo eles 10, 11, 12 e 13. Os autores concluíram que o pH 11 foi o melhor na remoção de sulfeto; no entanto, a formação de subprodutos gerados após o processo oxidativo também foi comprovada pela subsequente oxidação do meio.

A partir da pesquisa realizada sobre processos oxidativos avançados, nota-se ausência de estudos atuais relacionados a ozonização catalítica homogênea de lipídeos. As matrizes estudadas abrangem fármacos, corantes e outros compostos orgânicos. Este estudo vem para suprir a lacuna no que diz respeito a ozonização de lipídeos e abranger de forma mais específica a degradação do composto orgânico (lipídeo) comumente encontrado em efluentes líquidos e que acarreta impactos negativos ao meio ambiente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E CATALISADORES

Como fonte de lipídeos, foi utilizado leite integral obtido em supermercado local com concentração de gorduras de 3%(m/v).

Os catalisadores Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Mg^{2+} foram obtidos através dos seguintes sulfatos $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Todos com grau de pureza analítica (PA).

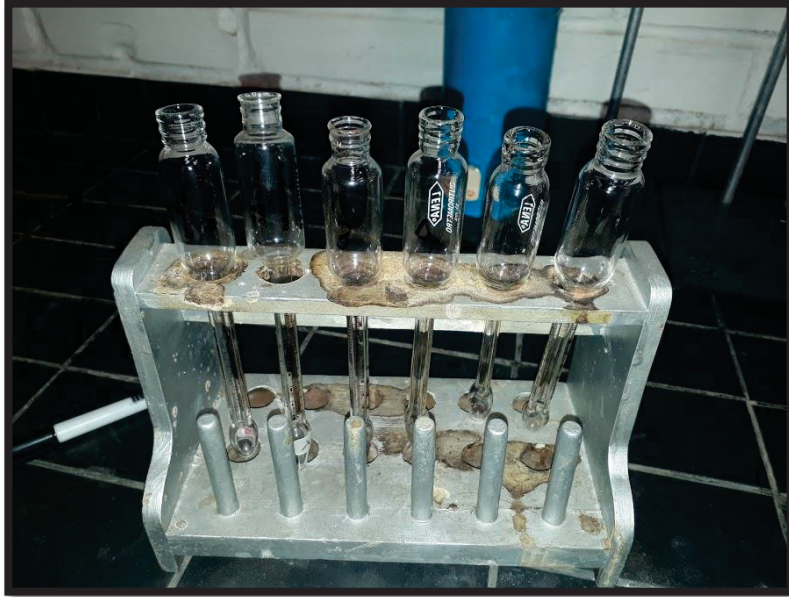
Os pHs foram ajustados com soluções de HCl 1,0 M ou NaOH 1,0 M.

A determinação de concentração de lipídeos nas amostras de leite foi realizada por meio do método de Gerber e, para tal, foram necessários os seguintes reagentes: ácido sulfúrico PA e álcool isoamílico PA. Ainda; para determinação da concentração de lipídeos foram realizados testes colorimétricos do ácido hidroxâmico (TAH) e, para isto, foram utilizados os reagentes cloridrato de hidroxolamina PA, hidróxido de sódio PA, ácido clorídrico PA, etanol 99%, cloreto férrico PA e n-hexano PA.

3.2 MÉTODO DE GERBER

O método de Geber (INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION, 1991; BRASIL, 2006) é uma metodologia que consiste na destruição da lactose e das proteínas do leite através do ácido sulfúrico de baixa densidade ($1,820$ a $1,830 \text{ g cm}^{-3}$) com a consequente liberação dos lipídios e sua posterior separação pelo álcool isoamílico combinado com o processo de centrifugação. A metodologia necessita de vidraria específica, como um butirômetro (FIGURA 3.1) e uma centrífuga (Figura 3.2). O butirômetro é a vidraria responsável pela leitura do percentual lipídico da amostra. Para realização das análises foram necessários 10mL de ácido sulfúrico, 11mL de leite fluido e 1mL de álcool isoamílico. Após agitação, os butirômetros foram levados a centrífuga de Gerber por 4 (quatro) minutos a 1000 (um mil) rpm e, posteriormente, levados ao banho-maria a 65°C por 10 (dez) minutos para posterior leitura da porcentagem de gordura.

FIGURA 3.1 – BUTIRÔMETROS DE GERBER



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 3.2 - CENTRÍFUGA DE GERBER

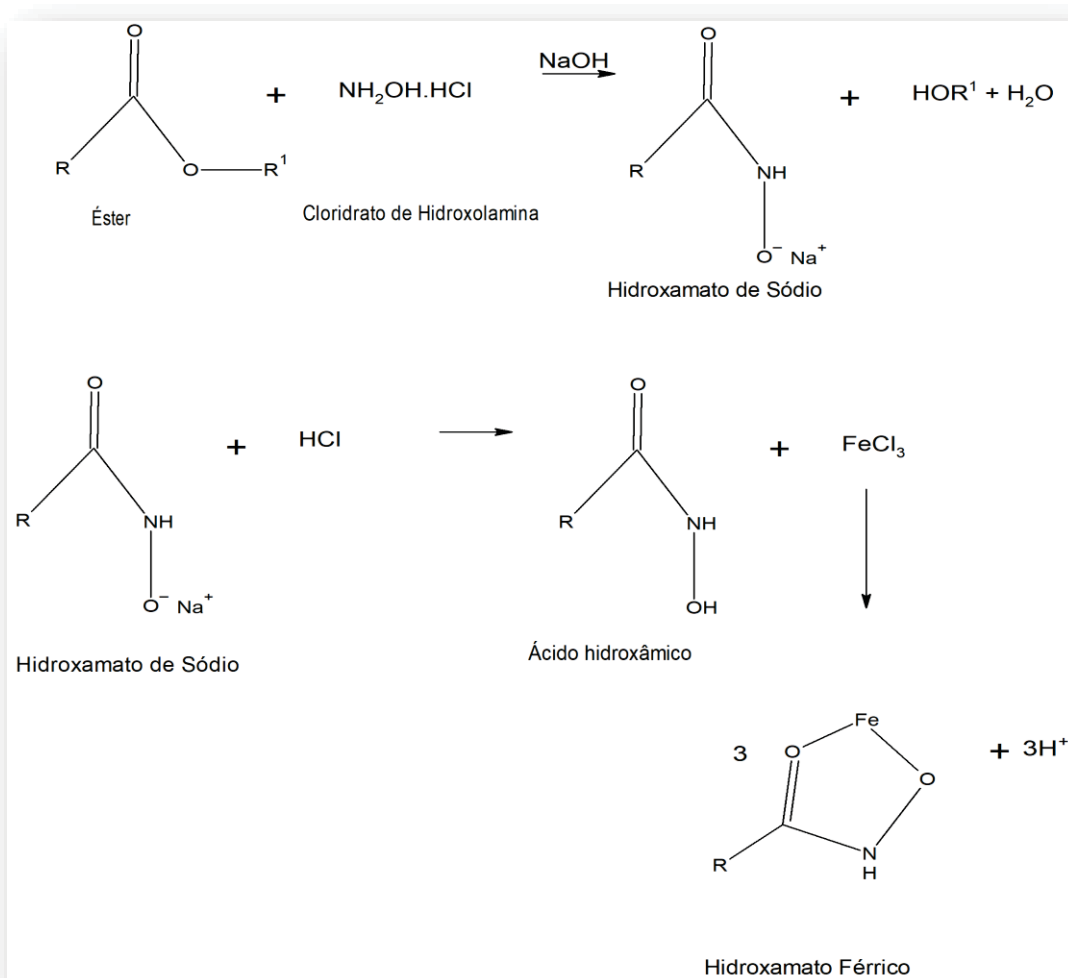


FONTE: O autor (2018).

3.3 TESTE COLORIMÉTRICO DO ÁCIDO HIDROXÂMICO (TAH)

O teste do ácido hidroxâmico (TAH) é comumente utilizado em determinação de grupamentos ésteres (Costa *et al.*, 2015); entretanto, foi adaptado neste trabalho para determinação de lipídeos em amostras de leite devido a existência deste grupamento na molécula do triglicerídeo presente no leite. A metodologia consiste na determinação de grupamentos ésteres através da formação de ácidos hidroxâmicos de ésteres em solução alcalina. O complexo colorido formado é decorrente da reação destes ácidos com íons Fe^{3+} (COSTA *et al.*, 2015). As reações químicas envolvidas no teste do ácido hidroxâmico para grupamentos ésteres podem ser observadas na FIGURA 3.3.

FIGURA 3.3 - REAÇÕES ENVOLVIDAS NO TESTE DO ÁCIDO HIDROXÂMICO



FONTE: O autor (2019).

Em tubos de ensaio eram adicionados 0,5mL de amostras de leite, 1mL de cloridrato de hidroxolamina ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em etanol a 95%) e 0,2mL de hidróxido de sódio (6 mol L^{-1}). Em seguida os tubos de ensaio eram colocados em bloco digestor (marca Alfakit, Brasil) por 3 minutos em temperatura de 130°C . Os tubos eram então resfriados em água corrente e, após esta etapa, era adicionado, a cada um deles e sob agitação em vórtex (Fisatom, Brasil): 4mL de ácido clorídrico (1 mol L^{-1}), 2mL de etanol, 0,1mL da solução de cloreto férrico (5% m/v) e 5mL de hexano. Nesta etapa observa-se a separação de fases. A fase superior de cada tubo era então utilizada para leitura da absorbância (440 nm) na qual cada amostra correspondia a uma concentração lipídica. Todas amostras submetidas ao TAH foram analisadas em triplicata.

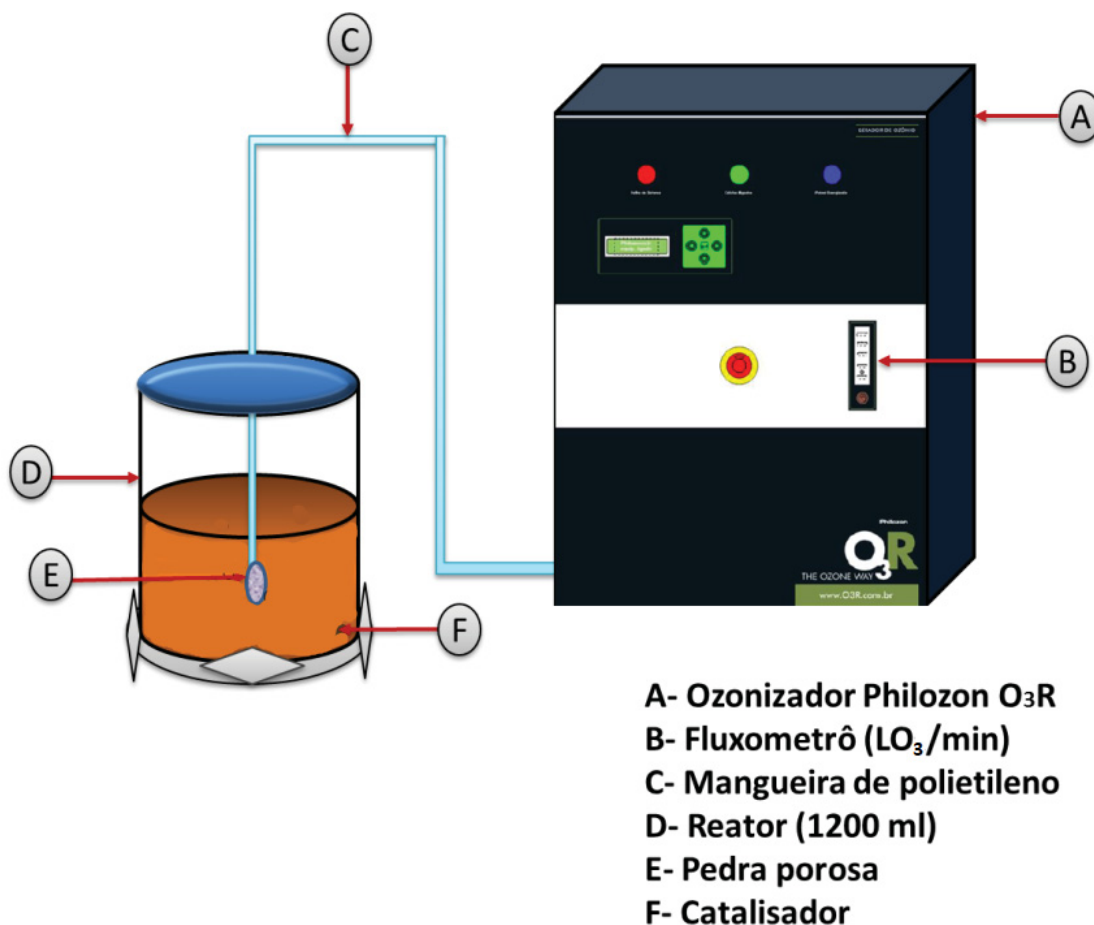
3.4 CURVA PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO LIPÍDICA

Para a quantificação lipídica através de espectrofotômetro, foi necessária a construção de uma curva padrão. Para tal, 4 (quatro) amostras padrão de leite com diferentes concentrações lipídicas (0,2%, 1,2%, 1,7% e 3,0%) foram submetidas ao Método de Gerber para quantificação do real percentual lipídico. Em seguida, a real concentração obtida pelo método de Gerber foi utilizada para a construção da curva padrão do método TAH em espectrofotômetro (440 nm).

3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

Os experimentos de ozonização catalítica foram conduzidos em um reator de vidro com capacidade de 1200ml conectado ao ozonizador ID 10 (Philozon O3R, Brasil) equipado com controlador de vazão. Em todos os experimentos, foram utilizados 500ml de amostra de leite. O pH das amostras era regulado através das soluções de HCl 1 M e NaOH 1 M. O ozônio era borbulhado por um difusor (pedra porosa). Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 25°C mantida por um banho termostático (Dubnoff SL -157, Solab, Brasil). A FIGURA 3.4 mostra um esquema experimental do sistema de ozonização.

FIGURA 3.4– SISTEMA DE REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA



FONTE: Adaptado de TORO (2015).

As reações foram acompanhadas durante 1 (uma) hora com alíquotas de 0,5ml sendo retiradas a cada 10 minutos. Após retirada, cada alíquota era adicionada a tubos de ensaio para posterior análise com cloreto de hidroxolamina. Subsequente a essa etapa, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro Uv-Visível (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer) em comprimento de onda de 440nm para consequente determinação da concentração de lipídeos.

O estudo de ozonização catalítica foi realizado a diferentes pHs: 2,0, 6,75 e 8,5. Também foram avaliadas a influência da concentração dos íons metálicos Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Mg^{2+} nas concentrações de 3, 5, 7, 10, 15 e 20 mg L⁻¹. Além da concentração de íons e pH da amostra, a influência de vazão de ozônio - 0,30 e 0,60 g de O₃ h⁻¹ também foi avaliada como apresentado na TABELA 3.1. A dose de ozônio utilizada nas condições experimentais deste estudo não produz uma concentração de ozônio que excede as condições de saturação (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

TABELA 3.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS COM DIFERENTES ÍONS METÁLICOS

Catalisador	Dosagem de catalisador (mg/L)	pH do meio reacional	Vazão de ozônio (g O ₃ h ⁻¹)
Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ e Mg ²⁺	3	2	0,3
	5		
	7	6,75	
	10		
	15	8,5	0,6
	20		

FONTE: o autor (2019).

3.6 DETERMINAÇÃO DE PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO LIPÍDICA E DESVIO PADRÃO

O percentual de degradação lipídica foi obtido utilizando a equação (3.1) e o desvio padrão entre as triplicatas dos dados experimentais foi obtido utilizando a equação (3.2).

$$\text{Percentual de degradação lipídica (\%)} = \frac{C_L^0 - C_L^t}{C_L^0} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Desvio Padrão} = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.2)$$

3.7 MODELO PARA O PERFIL DE DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO LIPÍDICA

Neste estudo, a taxa de reação foi determinada considerando que a reação de oxidação de ozônio com compostos orgânicos segue a taxa de pseudo segunda ordem (GAROMA; MATSUMOTO, 2009; ZIMERMMAN, 2011) como segue a equação (3.3):

$$\frac{dC_{\text{lipídeo}}}{dt} = -k_{O_3} C_{\text{lipídeo}} C_{O_3} - k_{OH\bullet} C_{\text{lipídeo}} C_{OH\bullet} \quad (3.3)$$

em que k_{O_3} e $k_{OH\bullet}$ são constantes cinéticas, $C_{\text{lipídeo}}$ é a concentração de lipídeo, C_{O_3} é a concentração de ozônio e $C_{OH\bullet}$ é a concentração de radicais hidroxilas.

Considerando que neste estudo o gás de ozônio foi injetado continuamente na solução, pode-se assumir que C_{O_3} e $C_{OH\bullet}$ são constantes. Assim sendo, a equação (3.3) pode ser simplificada a equação (3.4).

$$\frac{dC_{\text{lipídeo}}}{dt} = -(k_{O_3} C_{O_3} + k_{OH\bullet} C_{OH\bullet}) C_{\text{lipídeo}} = -k_{\text{obs}} C_{\text{lipídeo}} \quad (3.4)$$

em que k_{obs} é constante de pseudo primeira ordem observada e pode ser estimada para a degradação lipídica. O Software utilizado para ajuste de dados foi o **Excel**.

3.8 FATOR EFETIVO

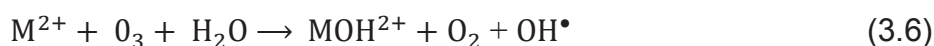
O cálculo do fator efetivo caracteriza a capacidade do catalisador de melhorar a ozonização (TRAPIDO *et al.*, 2005) e foi calculado de acordo com a equação (3.5) (WU, KU e CHANG, 2008).

$$\text{Fator efetivo} = \frac{k_{\text{obs catalisado}}}{k_{\text{obs não catalisado}}} \quad (3.5)$$

3.9 MODELO REACIONAL

O efeito da concentração dos íons metálicos na oxidação lipídica através do processo de ozonização catalítica homogênea é estudado por diversos pesquisadores. No entanto, as reações que envolvem ozônio não são completamente conhecidas, e diversas tentativas de prever o comportamento são propostos.

Com o objetivo de prever o efeito da concentração dos íons metálicos na degradação lipídica, foi proposto um modelo cinético baseado nas principais reações envolvidas, conforme mostrado nas equações (3.6) a (3.11).



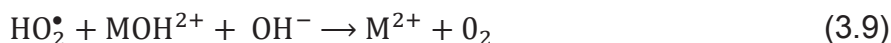
$$k_1 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{MAHMOUD; FREIRE, 2007; KISHIMOTO; UENO, 2012})$$



$$k_2 = 70 \text{ M}^{-1} (\text{BELTRÁN, 2004})$$



$$k_3 = 70 \text{ M}^{-1} (\text{BELTRÁN, 2004})$$



$$k_4 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{MAHMOUD; FREIRE, 2007; KISHIMOTO; UENO, 2012})$$



$$k_5 = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{GALLARD; DE LAAT; LEGUBE, 1998})$$



$$k_6 = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{GALLARD; DE LAAT, 2000})$$

em que M^2 representa o Metal utilizado como catalisador, Lipídeo representa o lipídeo degradado e Produto representa os subprodutos gerados.

Desse modelo, surge um conjunto de equações diferenciais (Equações de (3.12) a (3.20)) que foi resolvido utilizando o software **POLIMATH®**. Foram obtidas as

curvas de decaimento da concentração de lipídeo para as duas distintas concentrações de ozônio utilizadas – 0,3 e 0,6 g L⁻¹ – e concentrações de íons das espécies metálicas Fe²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺ e Mn²⁺, variando no intervalo de 1 a 20 mg L⁻¹.

No tempo zero, as concentrações de radicais hidroxil OH•, radicais hidroperóxil HO₂•, íons de intermediários, como complexos gerados ao decorrer das reações eram nulos. A concentração real de cada íon metálico foi calculada de acordo com massa molar dos sulfatos utilizados. A concentração inicial de lipídeo foi fixada em 3%(m/v).

$$\frac{d[M^{2+}]}{dt} = -k_1[M^{2+}][O_3] + k_4[HO_2^\bullet][MOH^{2+}][OH^-] \quad (3.12)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[M^{2+}][O_3] - k_2[O_3][OH^-] \quad (3.13)$$

$$\frac{d[MOH^{2+}]}{dt} = +k_1[M^{2+}][O_3] - k_4[HO_2^\bullet][MOH^{2+}][OH^-] \quad (3.14)$$

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = +k_1[M^{2+}][O_3] - k_5[Lipídeo][OH^\bullet] \quad (3.15)$$

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = -k_2[O_3][OH^-] - k_4[HO_2^\bullet][MOH^{2+}][OH^-] \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HO_2^\bullet]}{dt} = & +k_2[O_3][OH^-] + k_3[O_2^{\bullet-}][H^+] - k_4[HO_2^\bullet][MOH^{2+}][OH^-] \\ & - k_6[Lipídeo][HO_2^\bullet] \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\frac{d[O_2^{\bullet-}]}{dt} = +k_2[O_3][OH^-] - k_3[O_2^{\bullet-}][H^+] \quad (3.18)$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = -k_3[O_2^{\bullet-}][H^+] \quad (3.19)$$

$$\frac{d[Lipídeo]}{dt} = -k_5[Lipídeo][OH^\bullet] - k_6[Lipídeo][HO_2^\bullet] \quad (3.20)$$

$[MOH^{2+}]_0 = [OH^\bullet]_0 = [O_2^{\bullet-}]_0 = [HO_2^\bullet]_0 = 0$; $[Lipídeo]_0 = 3\% (m/v)$. $[H^+]$ e $[OH^-]$ = concentrações correspondentes aos pH's; Íons metálicos: $[M^{2+}] = 1 - 30 \text{ mg L}^{-1}$. Ozônio: $[O_3] = 0,3 \text{ e } 0,6 \text{ g L}^{-1}$

4 RESULTADOS

4.1 CURVA PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO LIPÍDICA

Os valores obtidos pelo fabricante e os experimentais obtidos em triplicata podem ser observados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 - COMPARAÇÃO ENTRE O PERCENTUAL LIPÍDICO DESCRITO NAS EMBALAGENS DE LEITE COMERCIAL E O EXPERIMENTAL.

Amostra	Embalagem (%)	Experimental (%)
A	0,0	$0,2 \pm 0,00$
B	1,0	$1,2 \pm 0,07$
C	1,5	$1,7 \pm 0,00$
D	3,0	$3,0 \pm 0,07$

FONTE: o autor (2018).

A FIGURA 4.1 ilustra a diferença de coloração percebida no sobrenadante das amostras submetidas ao teste colorimétrico do ácido hidroxâmico (TAH).

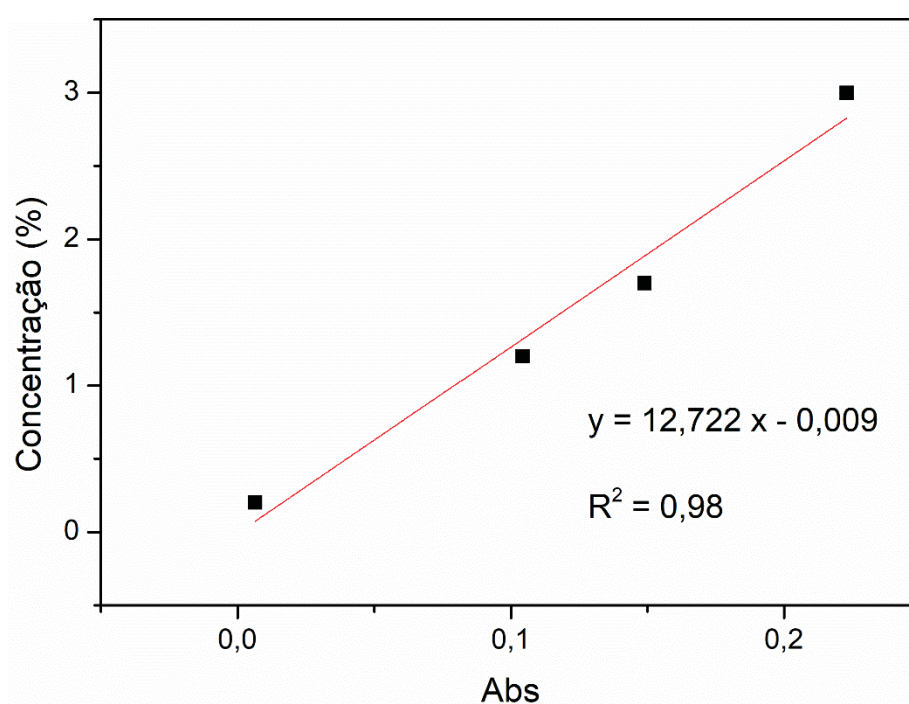
FIGURA 4.1 – AMOSTRAS DE LEITE SUBMETIDAS AO TAH (A) 0,2%, (B) 1,2%, (C) 1,7% E (D) 3,0%



FONTE: O autor (2018).

A FIGURA 4.1 demonstra que quanto maior o percentual de lipídeos no leite, mais intensa é a cor do complexo formado na fase superior. Isso ocorre devido as reações decorrentes de grupamentos ésteres presentes nos lipídeos com cloreto de hidroxolamina e cloreto de ferro (COSTA *et al.*, 2015). A fase superior foi então utilizada para construção da curva padrão a fim de se obter a equação da reta que rege o padrão de concentração lipídica caracterizada por grupamentos ésteres (FIGURA 4.2).

FIGURA 4.2 - CURVA PADRÃO OBTIDA PELO ESPECTRO UV-VISÍVEL ATRAVÉS DE SOLUÇÕES (■) DADOS, (-) LINHA DE TENDÊNCIA



FONTE: O autor (2019).

A relação obtida através da elaboração da curva padrão pode ser vista na equação (4.1).

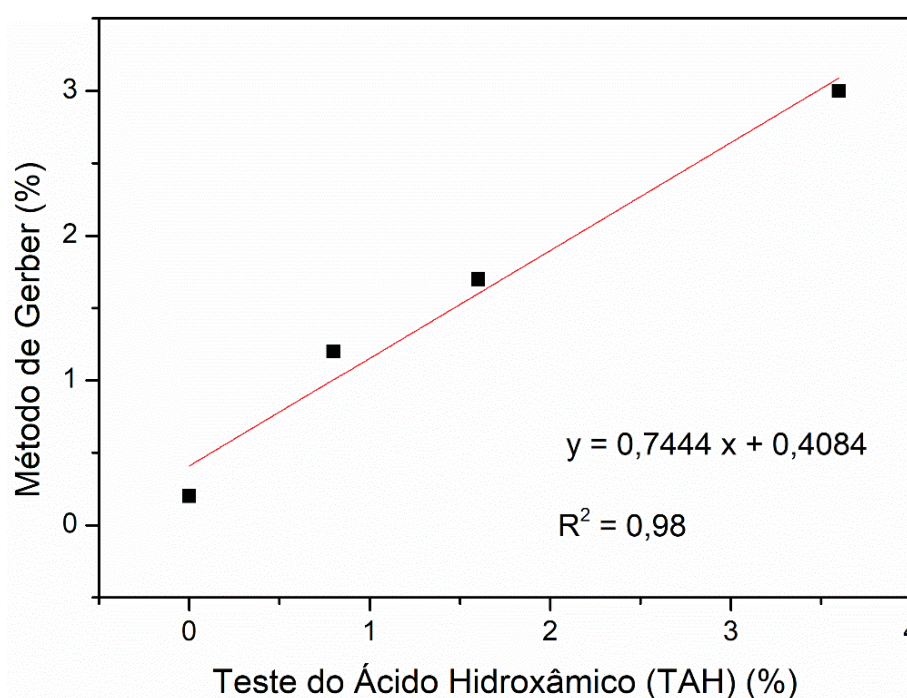
$$[\text{Concentração de lipídeos}] = 12,722 \cdot \text{Abs} - 0,009 \quad (4.1)$$

O coeficiente de correlação linear foi de 0,98, ou seja, existe uma boa correlação linear.

4.2 CORRELAÇÃO EXISTENTE ENTRE O MÉTODO DE GERBER E O TESTEDO ÁCIDO HIDROXÂMICO (TAH)

A fim de se determinar a correlação existente entre o método oficial de determinação lipídica (Método de Gerber) e o teste colorimétrico do ácido hidroximâmico (TAH), foi construído um gráfico para se determinar a função que relaciona os dois métodos (FIGURA 4.3)

FIGURA 4.3 – CORRELAÇÃO EXISTENTE ENTRE OS MÉTODOS DE GERBER E TAH (■) DADOS, (--) LINHA DE TENDÊNCIA



FONTE: O autor (2019).

Através do gráfico obteve-se a equação da reta (equação 4.2) e o coeficiente de correlação linear.

$$[\text{Lipídeos método Gerber}] = 0,7444 [\text{Lipídeos TAH}] + 0,4084 \quad (4.2)$$

O coeficiente de correlação linear obtido foi de 0,98; ou seja, existe uma boa linearidade devido à proximidade do valor a 1,0. A partir destes resultados foi possível proceder com a determinação lipídica durante a ozonização catalítica através da curva padrão estabelecida neste estudo.

4.3 OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

4.3.1 Efeitos das dosagens de íons metálicos em sistemas de ozonização em diferentes pHs e vazões de ozônio.

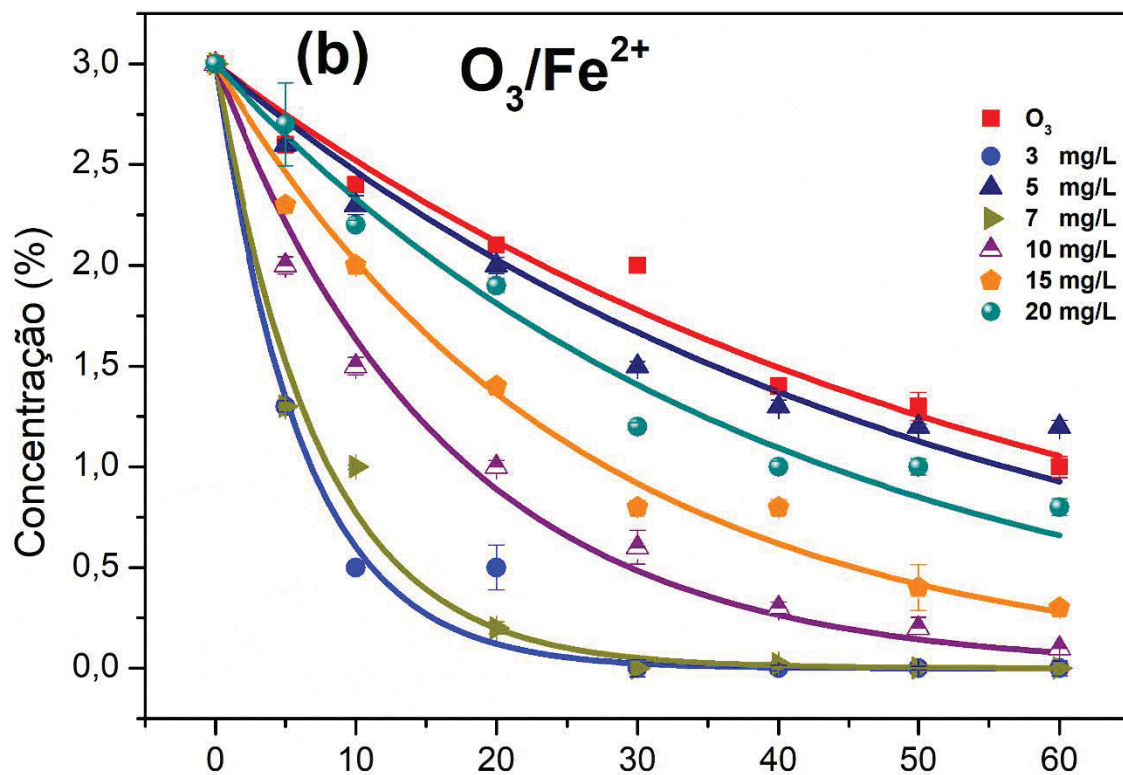
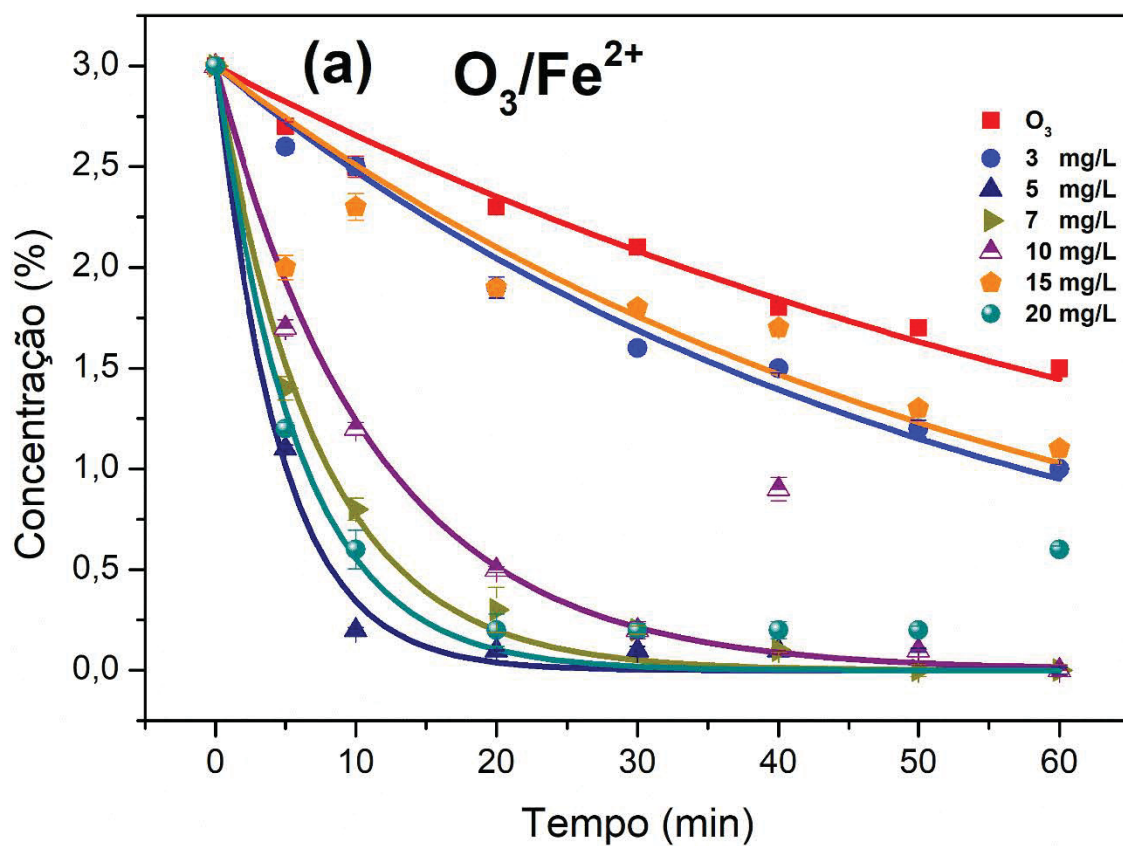
Para avaliar os efeitos dos diferentes sulfatos como catalisador na degradação lipídica, dois diferentes processos foram investigados: ozonização e ozonização catalítica variando vazão de ozônio e pH do meio reacional.

4.3.1.1 Catalisador Sulfato de Ferro

A FIGURA 4.4 mostra o perfil de concentração lipídica em pH=2,0 com vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de O_3 h⁻¹; as linhas representam o modelo pseudo primeira ordem. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.2. Através da análise da TABELA 4.2, pode-se observar que, para vazão de ozônio de 0,3 g h⁻¹, as dosagens de 5 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹ apresentaram as maiores taxas de degradação. No entanto a menor dosagem (5 mg L⁻¹) apresentou 100% de remoção lipídica contra 80% da dose de 20 mg L⁻¹. Ainda se pode avaliar que, com vazão de ozônio igual a 0,6 g O_3 h⁻¹, as maiores taxas foram alcançadas utilizando as dosagens de 3 e 7 mg L⁻¹ de catalisador. Estas condições foram suficientes para se atingir 100% de degradação lipídica em apenas 30 minutos de tratamento.

No entanto, ainda na FIGURA 4.4, nota-se pelas curvas de decaimento, de uma maneira geral, que a menor dosagem de ozônio levou a maiores degradações lipídicas. Este comportamento pode ser explicado pela alta formação de radicais envolvida em processos com maior vazão de ozônio: esta situação faz com que ocorra uma competição entre as espécies de ferro e o radical OH^\bullet diminuindo, desta forma, a eficiência do processo oxidativo (PEIXOTO; FILHO 2010).

FIGURA 4.4 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Fe^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=2,0 (A) 0,3 g DE O_3 h^{-1} (B) 0,6 g DE O_3 h^{-1}



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.2 - CONSTANTES DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (K, MIN⁻¹) DE DIFERENTES SISTEMAS EM pH=2,0 (Fe²⁺)

Sistemas	0 mg L ⁻¹	3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	7 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
O ₃ /Fe ²⁺							
0,3 g de O ₃ h ⁻¹	0,0122	0,0192	0,2167	0,1360	0,0882	0,0178	0,1686
0,6 g de O ₃ h ⁻¹	0,0174	0,1608	0,0196	0,1358	0,0608	0,0395	0,0252

FONTE: o autor (2018).

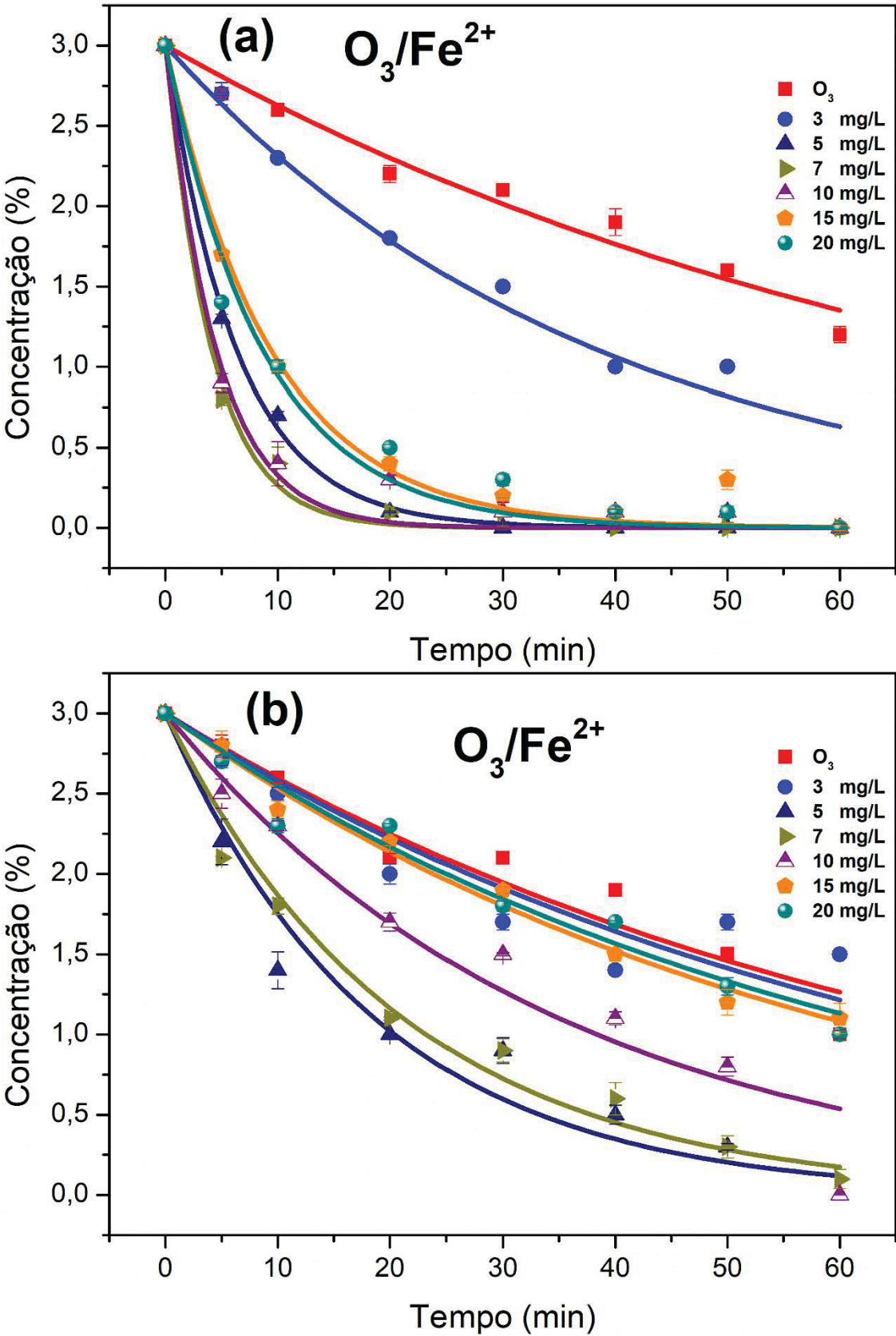
Comportamento semelhante foi observado por Peixoto e Filho (2010) quando estudaram a degradação de compostos orgânicos em águas residuais. A explicação para tal comportamento pode ser vista nas equações de (4.3) a (4.5).



A FIGURA 4.5 mostra o perfil de concentração lipídica em pH=6,75; vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de O₃ h⁻¹ com as linhas representando o modelo pseudo primeira ordem. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.3. Através da análise da TABELA 4.3 pode-se observar que, para vazão de ozônio de 0,3 g h⁻¹, 7 mg L⁻¹ de sulfato de ferro apresentou maior taxa de degradação, atingindo 100% de remoção lipídica em 40 minutos. No entanto, ao observar a FIGURA 4.5 nota-se todas as dosagens utilizadas foram suficientes para alcançar 100% de degradação lipídica.

Para o sistema com vazão de ozônio 0,6 g O₃ h⁻¹, observa-se que as taxas apresentaram as mesmas grandezas ao realizar a análise da TABELA 4.3. Entretanto, ao analisar a FIGURA 4.5 tem-se como destaque as dosagens de 5, 7 e 10 mg L⁻¹ de sulfato ferroso como maiores percentuais de degradação, 100%, 97% e 100% respectivamente. PA

FIGURA 4.5 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Fe^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=6,75
(A) 0,3 g DE O_3 h⁻¹ (B) 0,6 g DE O_3 h⁻¹



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.3 - CONSTANTES DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (K , MIN^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH}=6,75$ (Fe^{2+})

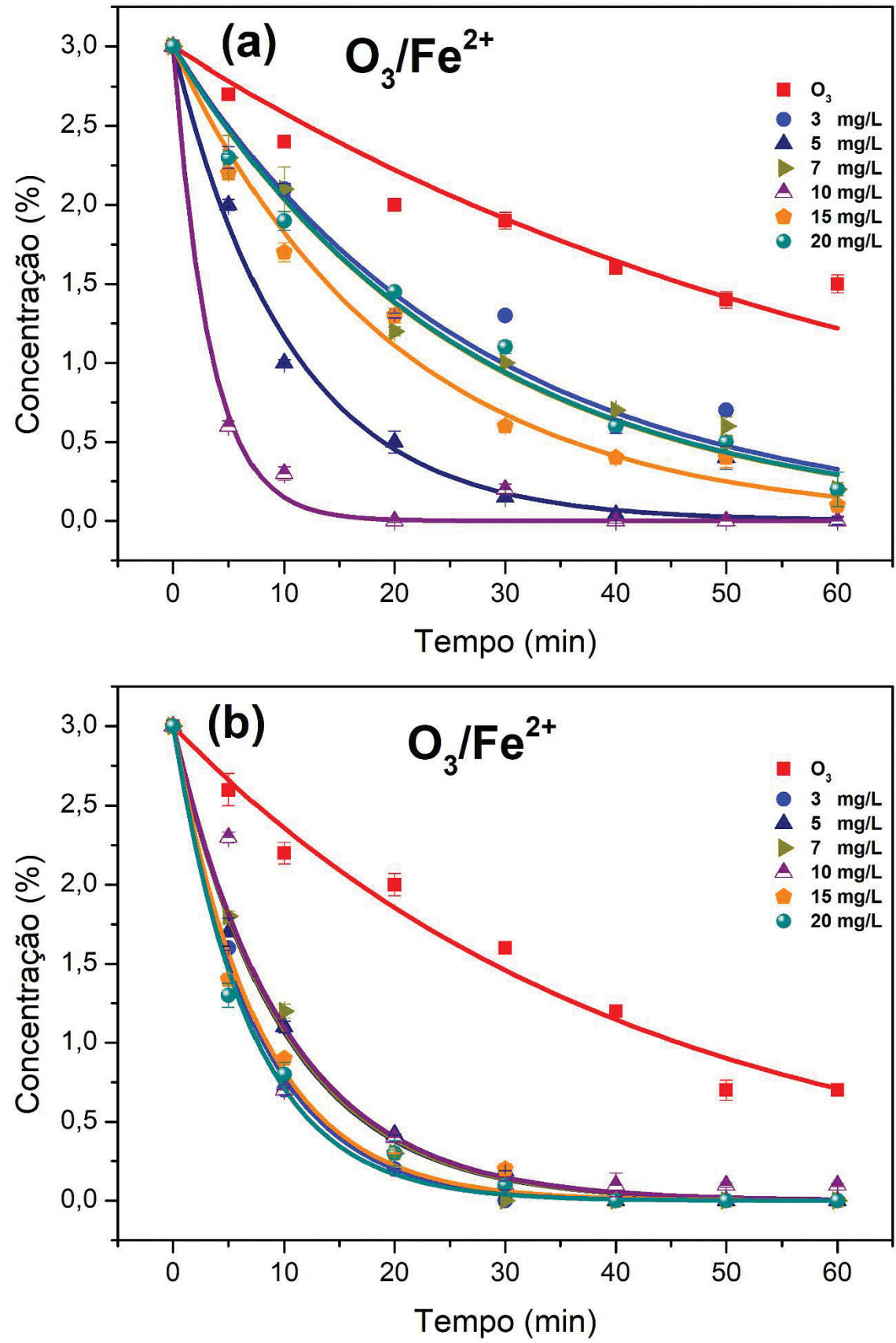
Sistemas	0 mg L^{-1}	3 mg L^{-1}	5 mg L^{-1}	7 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	15 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}
$\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$							
0,3 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0133	0,0260	0,1580	0,2430	0,2219	0,1065	0,1153
0,6 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0144	0,0151	0,0538	0,0473	0,0286	0,0170	0,0162

FONTE: o autor (2019).

Através da análise dos valores presentes na TABELA 4.3, nota-se que para estas condições as constantes cinéticas tiveram aumento à medida que teve um acréscimo na dosagem de catalisador seguida de decréscimo. Entretanto, quando se utilizou vazão de ozônio de $0,3 \text{ g h}^{-1}$ os valores das constantes cinéticas foram maiores daqueles encontrados com a vazão de $0,6 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$. Isso pode ser atribuído ao fato da elevada formação de radicais hidroxilas pela decomposição do ozônio. Nestas condições, uma maior vazão de ozônio foi injetada no reator, conseqüentemente, a formação de radicais hidroxilas foi favorecida no meio, estes radicais ao invés de realizarem a função oxidativa do lipídeo, reagiram com espécies de sulfato ferro, como relatado anteriormente (equações (4.3) a 4.5)). Esta reação faz com que ocorra a diminuição da eficiência oxidativa do processo que pode ser observado nas taxas de reações.

A FIGURA 4.6 mostra o perfil de concentração lipídica em $\text{pH}=8,5$ com vazão de ozônio de $0,3$ e $0,6 \text{ g de O}_3 \text{ h}^{-1}$ e linhas representando o modelo pseudo primeira ordem. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.4. Através da análise da TABELA 4.4 pode observar que em condições favoráveis a auto decomposição do ozônio ($\text{pH}=8,5$) para o sistema de $0,3 \text{ g de O}_3 \text{ h}^{-1}$ a dosagem de 10 mg L^{-1} destaca-se com elevada taxa de reação e 100% de remoção lipídica em 20 minutos de reação (FIGURA 4.6), apresentando um decaimento nos valores das taxas de reações com as dosagens. E para o sistema com $0,6 \text{ g de O}_3 \text{ h}^{-1}$ tem-se a maior dosagem de catalisador (20 mg L^{-1}) como sendo a melhor em termos de taxa de reação, necessário 40 minutos para 100% de remoção lipídica. Nota-se que, de modo geral, quanto maior a vazão de ozônio combinado com altas dosagens de catalisador maior decaimento nas curvas de degradação lipídica.

FIGURA 4.6 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Fe^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=8,5
(A) 0,3 g DE O_3 h⁻¹ (B) 0,6 g DE O_3 h⁻¹



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.4 - CONSTATANTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (K , MIN^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH}=8,5$ (Fe^{2+})

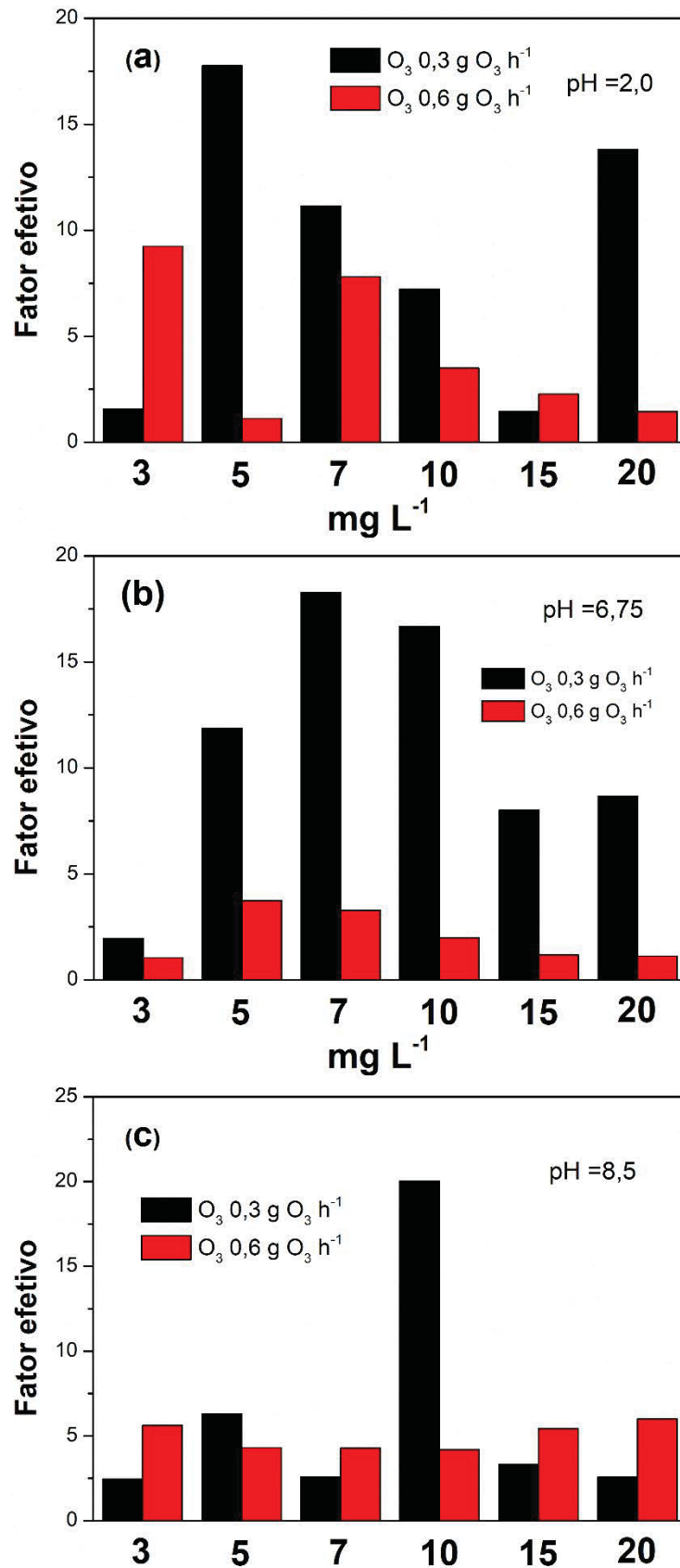
Sistemas	0 mg L^{-1}	3 mg L^{-1}	5 mg L^{-1}	7 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	15 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}
$\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$							
0,3 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0150	0,0369	0,0946	0,0389	0,3005	0,0497	0,0386
0,6 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0240	0,1349	0,1035	0,1025	0,1004	0,1303	0,1442

FONTE: o autor (2019).

Na FIGURA4.7 é apresentado o fator efetivo para o catalisador da espécie de Fe^{2+} em todas as condições estudadas. Para condições ácidas, obteve-se valores na faixa de 1 a 18. Para o sistema com $\text{pH}=6,75$; o valor efetivo variou de 1 a 19 e, com $\text{pH}=8,5$, de 2 a 21. Claramente se pode notar que, para as espécies de ferro, o sistema com maior efetividade se encontra em $\text{pH}=8,5$. Neste pH duas possíveis vias de reações podem ser consideradas: o efeito catalítico do íon e a decomposição do ozônio estimulada por íons hidroxilas. Em um estudo realizado para a degradação de corantes com ozônio e catalisadores de Fe^{2+} , os valores efetivos encontravam-se na faixa de 1,1- 8,2 e 1,3 a 3,1, para sistema com $\text{pH}=2,0$ e 5,0, respectivamente (WU; KU e CHANG, 2008). Os valores encontrados neste estudo abrangem uma faixa maior de valor, no entanto, deve-se levar em consideração a dosagem utilizada por Wu, ku e Chang 2008) que estava entre 0,2 - 2,8 mM de catalisadores.

A efetividade dos sistemas ácido, básico e neutro segue a ordem de $0,3 > 0,6$ g $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$. Ou seja, nos casos envolvendo espécies de ferro, maior vazão de ozônio não necessariamente apresenta maior efetividade no sistema devido a competição que ocorre entre espécies de ferro e radicais hidroxilas.

FIGURA 4.7 – FATOR EFETIVO PARA CATALISADOR SULFATO DE FERRO (A) pH= 2,0, (B) pH= 6,75 E (C) pH= 8,5



FONTE: O autor (2019)

Entretanto, em todos os sistemas analisados, observa-se a oscilação das taxas de reações e, conseqüentemente, a variação da efetividade do sistema ao longo das dosagens utilizadas. Esta variação pode ser atribuída a 3 (três) hipóteses:

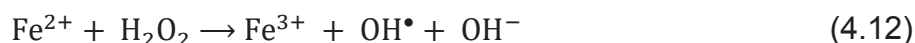
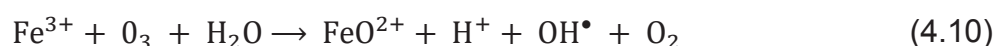
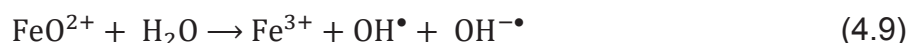
(1) A primeira, seria devido a rápida oxidação da espécie de Fe^{2+} em Fe^{3+} ao longo do processo fazendo com que o efeito catalítico deste metal variasse ao longo da reação;

(2) A segunda hipótese envolveria a capacidade de precipitação do ferro com o aumento do pH reacional;

(3) A terceira hipótese diz questão a reversibilidade das reações.

Vale ressaltar que as duas primeiras hipóteses foram relatadas por Kishimoto e Ueno (2012) ao estudarem a degradação da substância orgânica de difícil degradação 1,4 dioxano. Os autores relataram a perda da eficácia da espécie de ferro quando atuante como catalisador em conjunto com ozônio.

O fato das reações poderem acontecer da maneira inversa deve ser levado em consideração. Quando o equilíbrio das reações é alcançado a conversão de lipídeos em subprodutos é muito baixa. Alterando a concentração dos reagentes altera-se o equilíbrio das reações e, conseqüentemente, suas taxas, como pode ser observado neste estudo. Entretanto, quando a taxa de reação é alta, a explicação pode ser atribuída à alta concentração de produtos que aumenta a taxa de formação dos reagentes. Em um estudo realizado por Wu, Ku e Chang (2008) o mecanismo de reação para $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ foi proposto como segue as equações (4.6) a (4.13).



A decomposição do ozônio pelos íons férrico e ferroso é evidente no mecanismo acima, assim como a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} e a formação de complexos ocasionando a geração de radicais. Estes radicais que são os responsáveis pela oxidação de toda a matéria orgânica envolvida na matriz, sobretudo do lipídeo, como segue as equações (4.14) e (4.15) (GALLARD; DE LAAT; LEGUBE 1998; GALLARD e DE LAAT, 2000).



As oxidações por radicais hidroxilas proporcionam a degradação das moléculas orgânicas complexas, em moléculas menores de fácil degradação.

4.3.1.2 Catalisador Sulfato de Manganês

A FIGURA 4.8 mostra o perfil de concentração lipídica em pH=2,0 com vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$; as linhas representam o modelo pseudo primeira ordem. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.5.

Através da análise da TABELA 4.5, pode-se observar que, o sistema de 10 mg L^{-1} apresentou maior taxa de reação e foi o único capaz de alcançar 100% de remoção lipídica com menor vazão de ozônio (0,3 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$), como mostram as curvas de decaimento na FIGURA 4.8. Ainda, observou-se nesta vazão que, um aumento na dosagem de catalisador 3-10 mg L^{-1} proporcionou um aumento da taxa de reação, no entanto, com um aumento maior ainda da dosagem, a diminuição da taxa de reação foi observada. Resultado semelhante foi encontrado por Wu, Ku e Chang (2008) quando estudaram a degradação do corante vermelho reativo 2 pelo sistema $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$: os autores obtiveram aumento na taxa de reação até certa dosagem de catalisador, com decréscimo da taxa proporcionado pelo aumento da dosagem. Além destes, outros autores (LI *et al.*, 2004; EI-RAADY; NAKAJIMA; KIMCHHAYARASY, 2005) também encontraram este comportamento na utilização de espécies de manganês como catalisador; no entanto, nada foi atribuído a este comportamento

específico. A análise deste comportamento, então, pode ser realizada observando a equação (4.16).

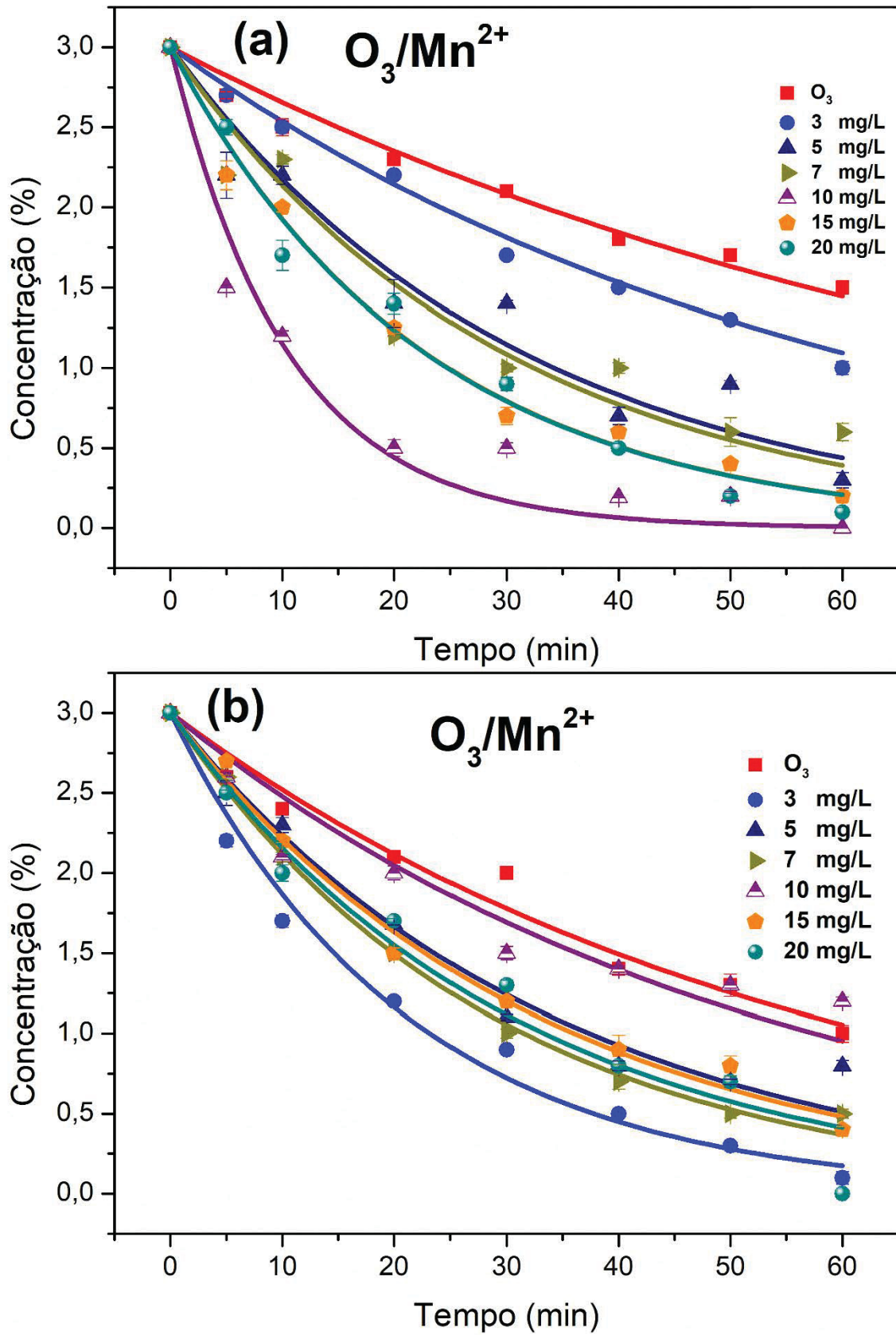
$$k_{O_3}C_{O_3} + k_{OH\bullet}C_{OH\bullet} = k_{obs} \quad (4.16)$$

Até certa dosagem de catalisador, a formação de espécies de $OH\bullet$ no meio reacional é favorecida, aumentando a $C_{OH\bullet}$ no meio e, conseqüentemente, o valor de k_{obs} com isto; o equilíbrio da reação pode ser atingido mais rapidamente, fazendo com que todo o lipídeo presente seja degradado. Após a dosagem considerada ótima, a concentração de $C_{OH\bullet}$ no meio reacional diminui de forma que os valores das taxas de reações sejam influenciados apenas pela concentração de O_3 presente no meio, acarretando assim no decréscimo do valor da taxa de reação observada.

Para o sistema com vazão de ozônio $0,6 \text{ g h}^{-1}$, a maior taxa de reação e degradação total de percentual lipídico (97%) foi atingida com dosagem de catalisador de 3 mg L^{-1} (TABELA 4.5). Observa-se que para esta vazão de ozônio uma variação das taxas de reação foi observada ao longo das doses subsequentes utilizadas. Sugere-se que a competição entre as espécies de manganês e os radicais produzidos pela decomposição do ozônio também possa ter ocorrido (equação (4.8)) levando em consideração que em condições ácidas a solubilidade deste íon é favorecida (AZHER *et al.*, 2008). E, ainda, deve-se ressaltar que as variações das taxas ocorreram no sistema que foi injetado maior vazão de ozônio, o que conseqüentemente ocasiona maior geração de radicais, salientando ainda mais a possibilidade de reação entre radicais e espécies de manganês.



FIGURA 4.8 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Mn^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=2,0 (A) 0,3 g DE O_3 h⁻¹ (B) 0,6 g DE O_3 h⁻¹



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.5 - TAXA DE DEGRADAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (K , MIN^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH}=2,0$ (Mn^{2+})

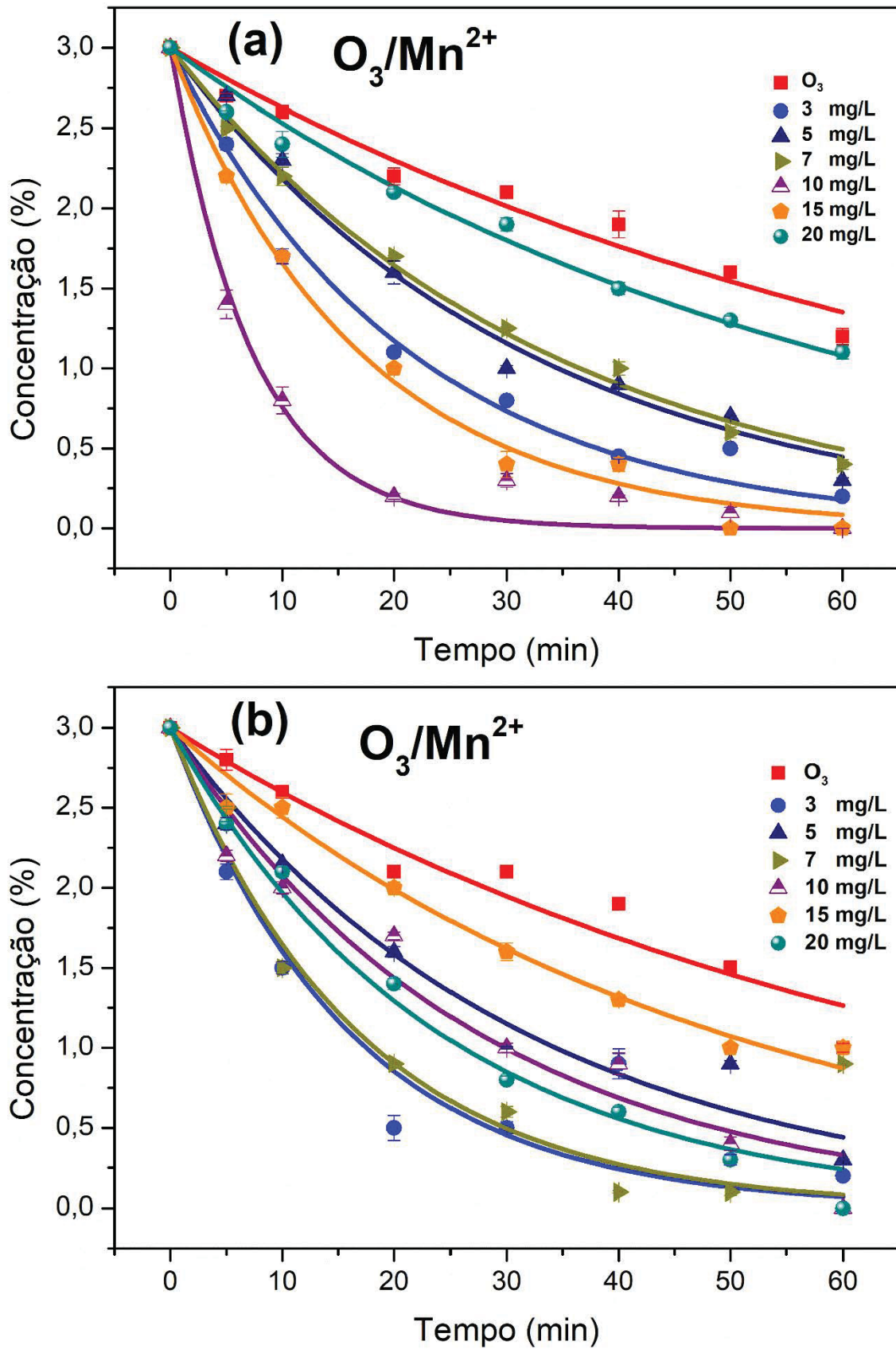
Sistemas	0 mg L^{-1}	3 mg L^{-1}	5 mg L^{-1}	7 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	15 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}
$\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$							
0,3 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0122	0,0168	0,0321	0,0339	0,0959	0,0443	0,0441
0,6 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0174	0,0474	0,0294	0,0349	0,0191	0,0305	0,0330

Fonte: O autor (2019).

A FIGURA 4.9 mostra o perfil de concentração lipídica em $\text{pH}=6,75$ com vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ e linhas representando o modelo pseudo primeira ordem. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.6.

Através da análise da TABELA 4.6, pode-se observar que em condições quase neutras ($\text{pH}=6,75$), o sistema $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$ com vazão de 0,3 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ apresentou comportamento semelhante ao sistema operado em condições ácidas, apresentando uma dose ótima de 10 mg L^{-1} com 100% de remoção em 60 minutos de reação (FIGURA 4.9), seguido de declínio do valor da taxa de reação (TABELA 4.6) com as doses subsequentes. Entretanto, o sistema com dose de 3 e 7 mg L^{-1} mostraram-se com maiores taxas de reação e com 93% e 97% respectivamente, de remoção lipídica para vazão de ozônio de 0,6 g h^{-1} , seguido de variação no valor das taxas com as doses posteriormente utilizadas.

FIGURA 4.9 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Mn^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=6,75 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$



FONTE: O autor (2019).

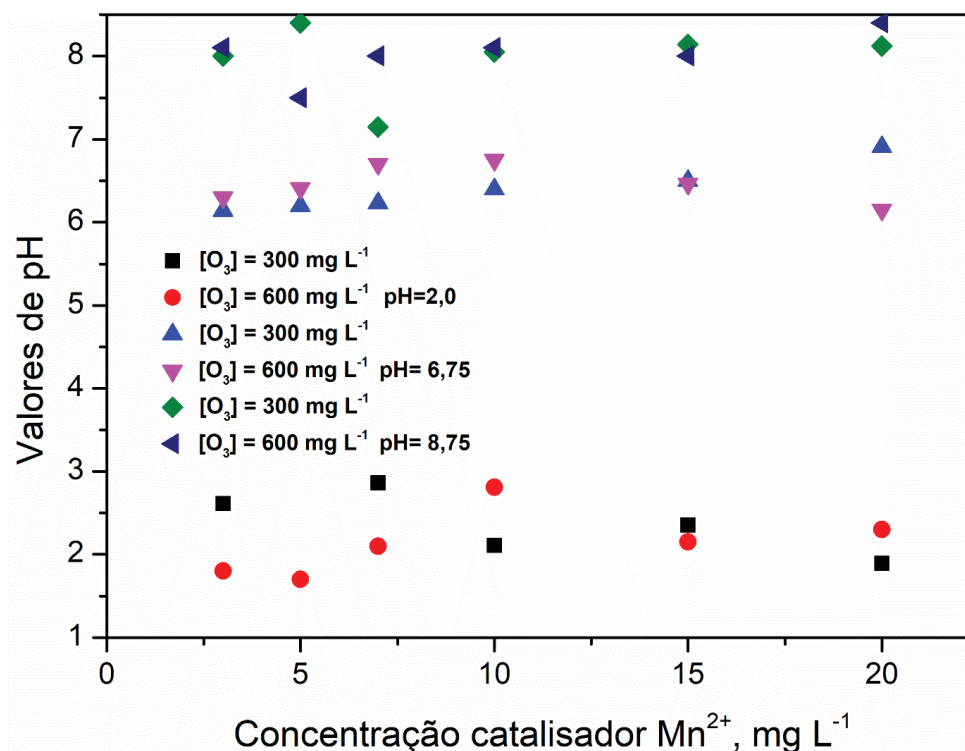
TABELA 4.6 - TAXA DE DEGRADAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (K , MIN^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH}=6,75$ (Mn^{2+})

Sistemas	0 mg L^{-1}	3 mg L^{-1}	5 mg L^{-1}	7 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	15 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}
$\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$							
0,3 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0133	0,0470	0,0318	0,0301	0,1375	0,0593	0,0170
0,6 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0144	0,0628	0,0320	0,0600	0,0368	0,0206	0,0421

FONTE: O autor (2019).

Para análise destas condições, deve-se levar em consideração a capacidade de auto-tamponamento do leite, processo este que faz com que o pH do meio se mantenha o mesmo durante todo o tratamento, o que pode ser observado neste estudo (FIGURA 4.10). Não se pode afirmar que neste pH (6,75) ocorre a predominância de algum tipo de reação; se a reação indireta, caracterizada pela geração de radicais hidroxilas e de ocorrência em pH básico ou se a reação direta, caracterizada pelo ataque direto da molécula de ozônio na molécula do composto orgânico e de ocorrência em pH ácido.

FIGURA 4.10 - VALORES FINAIS DE PHS MEDIDOS AO FINAL DAS OZONIZAÇÕES CATALÍTICAS HOMOGNÊNEAS SISTEMA $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$

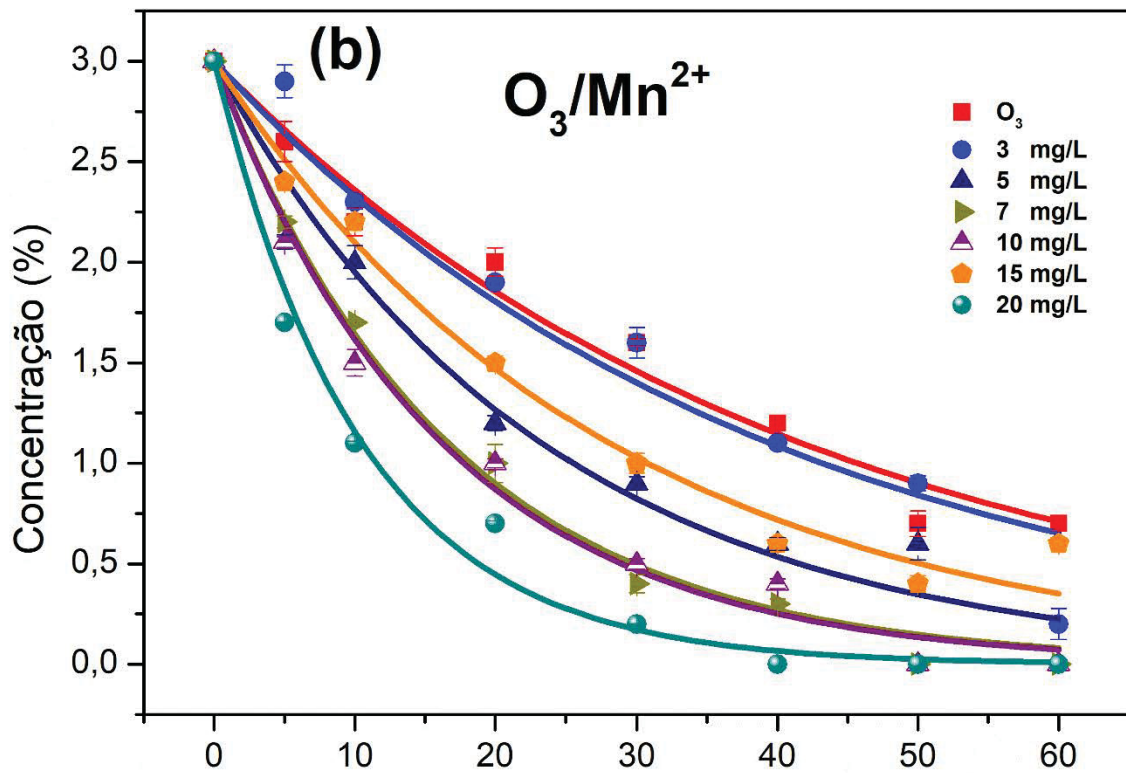
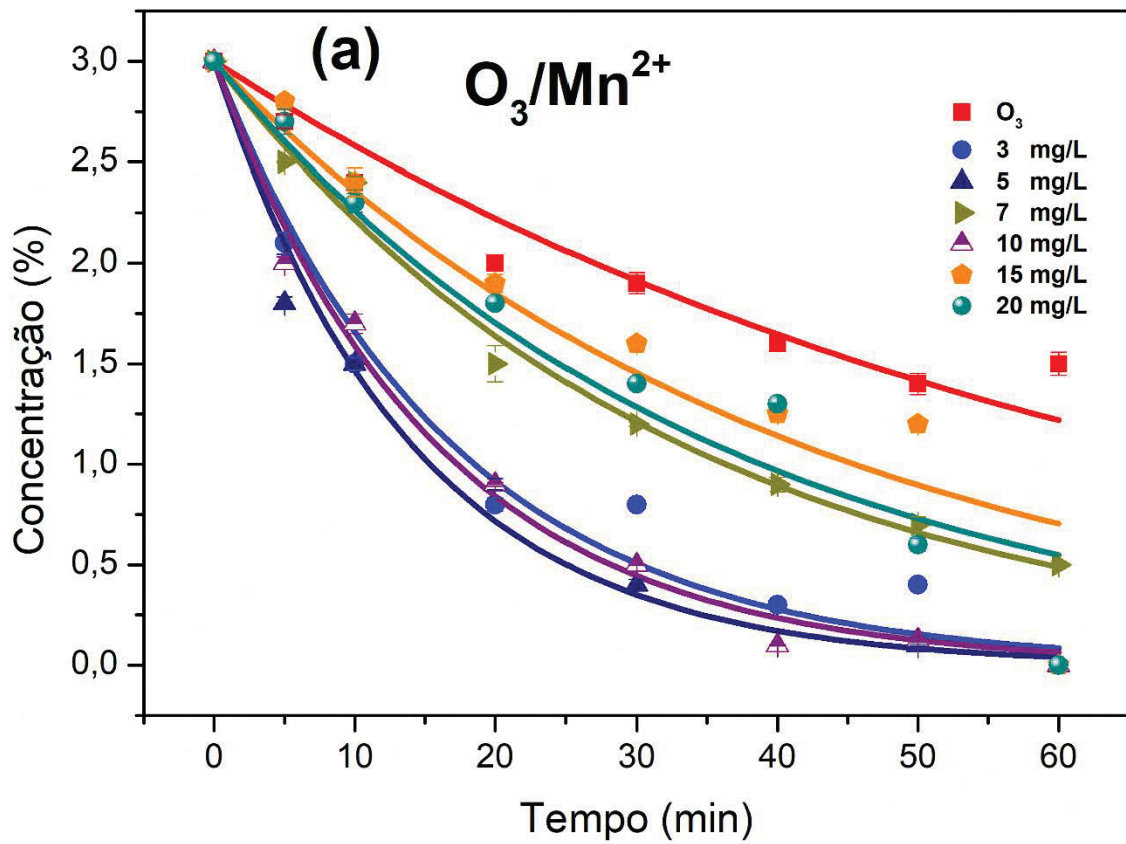


FONTE: O autor (2019).

Este comportamento de variação das taxas pode ser atribuído a interação catalisador-caseína (proteína de ocorrência natural no leite). Esta possível interação pode ter ocasionado a oscilação da eficiência oxidativa. Interação semelhante foi observada por Alsager *et al.* (2018) quando estudou a degradação de antibióticos em leite através de ozonização sem o uso de catalisadores. Em seus estudos os autores relataram a possibilidade de interação antibiótico-caseína, influenciando de maneira positiva o processo de degradação. Além disso, os autores obtiveram melhores resultados de remoção em processos de ozonização realizados em leite do que em água. Uma das explicações dos autores seria de que apesar da matriz complexa do leite, moléculas como lactoses e proteínas não estão disponíveis de forma livre e sim acopladas a moléculas maiores como a caseína, permitindo dessa maneira uma interação com a molécula do antibiótico, proporcionando melhores resultados de remoção. No entanto, a interação observada neste estudo ocorreu de maneira negativa. Esta interação (catalisador-caseína) pode ter influenciado de maneira a causar variações nas taxas de reações, causando diminuição da eficiência oxidativa, uma vez que o catalisador não estaria desempenhando sua função de catalise.

FIGURA 4.11 mostra o perfil de concentração lipídica em pH=8,5 com vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de O_3 h⁻¹; as linhas representando o modelo pseudo primeira ordem. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.7. Através da análise da TABELA 4.7, pode-se observar que em condições favoráveis a auto decomposição do ozônio para vazão de 0,3 g O_3 h⁻¹ a dosagem ótima foi obtida com 5 mg L⁻¹, no entanto, todas as dosagens trabalhadas neste pH apresentaram 100% de remoção lipídica em 60 minutos de reação com exceção da dosagem de 7 mg L⁻¹ (FIGURA 4.11). No entanto, para o sistema com vazão de 0,6 g de O_3 h⁻¹ a maior dosagem (20 mg L⁻¹) apresentou maior taxa, entretanto, 4 dos 6 sistemas avaliados (5, 7, 10 e 20 mg L⁻¹) apresentaram 100% de remoção lipídica aos 60 minutos de tratamento, confirmando mais uma vez a predominância das reações indiretas combinadas com o efeito catalítico do referido íon.

FIGURA 4.11 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Mn^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=8,5 (A) 0,3 g DE O_3 h^{-1} (B) 0,6 g DE O_3 h^{-1}



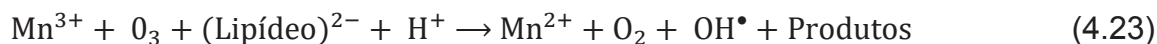
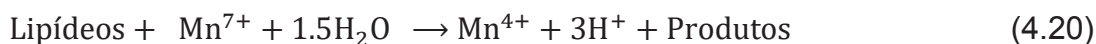
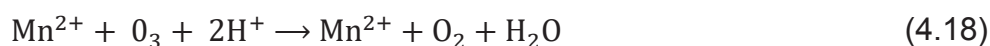
FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.7 - TAXA DE DEGRADAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA-ORDEM (K, MIN⁻¹) DE DIFERENTES SISTEMAS EM pH=8,5 (Mn²⁺)

Sistemas	0 mg L ⁻¹	3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	7 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
O ₃ /Mn ²⁺							
0,3 g de O ₃ h ⁻¹	0,0150	0,0594	0,0716	0,0303	0,0636	0,0242	0,0283
0,6 g de O ₃ h ⁻¹	0,0240	0,0254	0,0431	0,0602	0,0619	0,0357	0,0952

FONTE: O autor (2019).

O mecanismo originalmente proposto por Wu, Ku e Chang (2008) para a degradação de corante foi adaptado para a degradação lipídica (equações (4.18) a (4.24)).

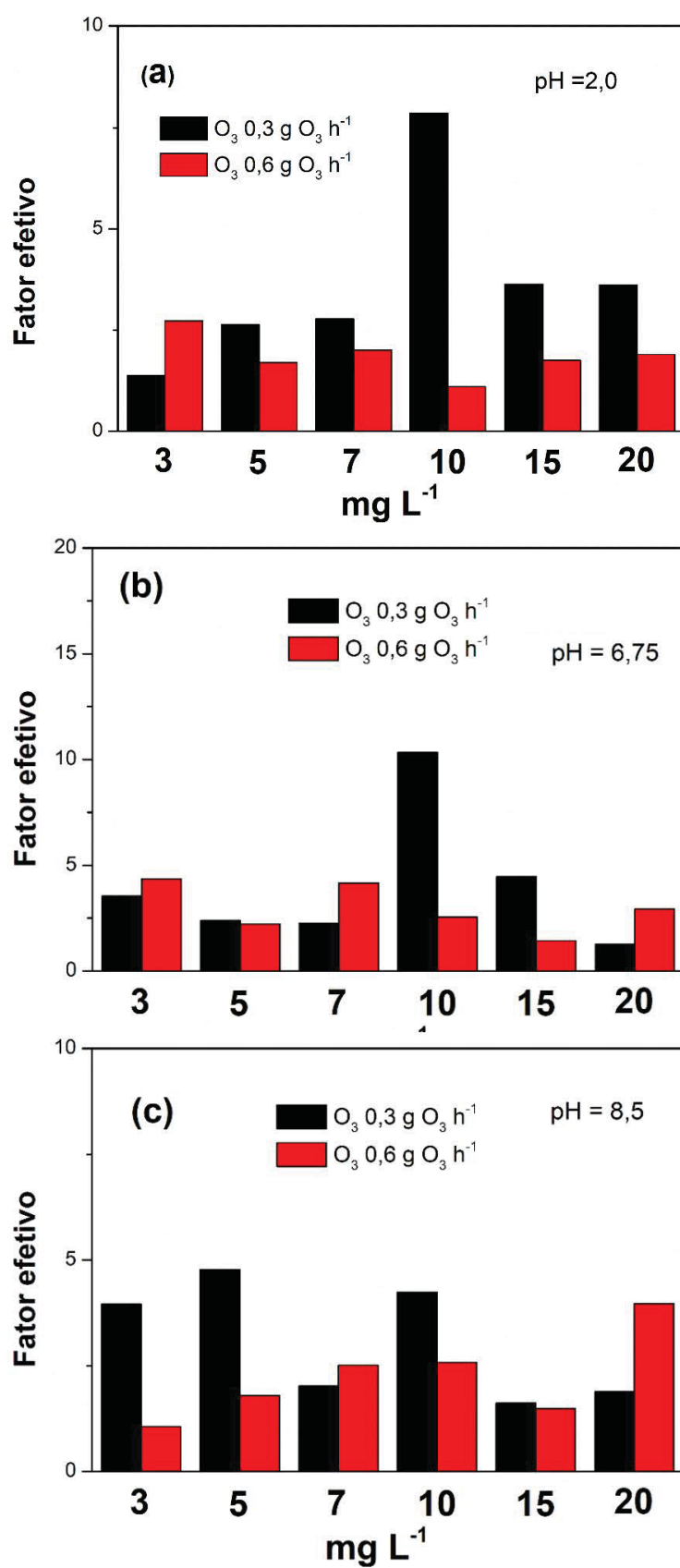


A decomposição do ozônio é claramente elucidada no mecanismo proposto assim como a oxidação e redução do íon manganês com a consequente formação de produtos intermediários seguida da degradação lipídica. Além disso, uma provável reversibilidade em uma ou várias etapas do mecanismo pode existir, devido a variabilidade dos valores obtidos para as taxas de reações.

O valor efetivo da espécie de Manganês foi calculado em todas as condições avaliadas e pode ser visualizada na FIGURA 4.12. Nota-se que em condições ácidas, os valores efetivos encontraram-se na faixa de 1-8,0; em condições quase neutras, 1-10,5 e condições básicas, 1- 5,0. Neste caso, para o sulfato de manganês, o pH natural da amostra tratada (pH=6,75), apesar da possível interação relatada, ainda sim, apresentou-se com maior efetividade. Este resultado corrobora com os resultados

obtidos por El-Raady, Nakajima e Kimchhayarasy (2005) quando estudaram a degradação do ácido cítrico em ozonizações catalíticas homogêneas e obtiveram uma maior eficiência no sistema O_3 / Mn^{2+} com $pH=5,5$. No entanto, Wu, Ku e Chang (2008) encontraram valores efetivos mais significantes para o sistema O_3 / Mn^{2+} em condições ácidas do que em condições próximas a neutralidade na degradação do corante Rodamina C. Por outro lado, um estudo realizado por Carvalho *et al.* (2018) na degradação de efluentes sintético de laticínio não observou nenhum efeito catalítico com o referido íon, atribuindo o resultado a baixas dosagens utilizadas no experimento ($< 0,040 \text{ mg L}^{-1}$). Além disso, o valor efetivo para o sistema O_3 / Mn^{2+} em $pH=3,0$ na degradação de compostos nitroaromáticos, conhecidos por serem resistentes a degradações e tóxicos ao meio ambiente, foi de 0,85 (TRAPIDO *et al.*, 2005). Sobretudo, para Manganês, a ordem de efetividade para todos os sistemas foi $0,3 > 0,6 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$. Estes resultados comprovam que condições experimentais, além do tipo de matriz avaliada influenciam a oxidação no meio reacional, além de influenciar na efetividade do catalisador.

FIGURA 4.12 - FATOR EFETIVO PARA CATALISADOR SULFATO DE MANGANÊS (A) pH=2,0 (B) pH=6,75 E (C) pH=8,5



FONTE: O autor (2019).

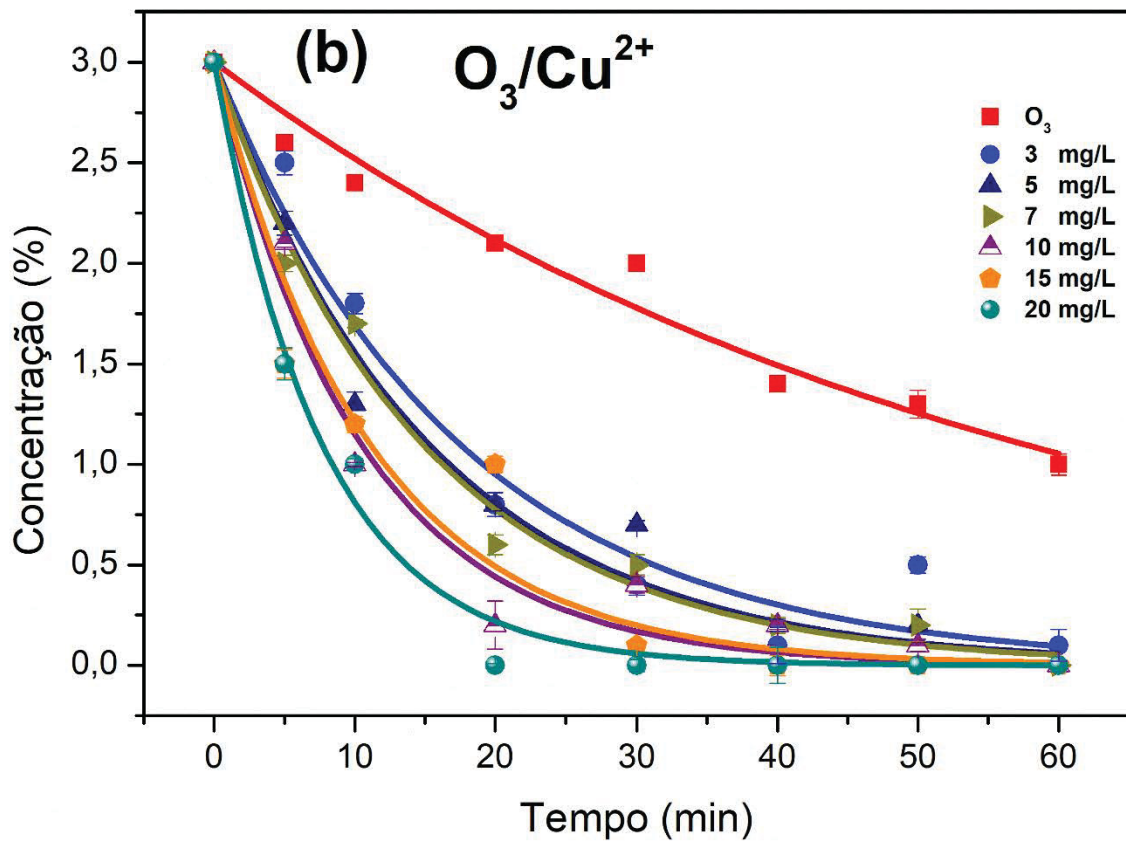
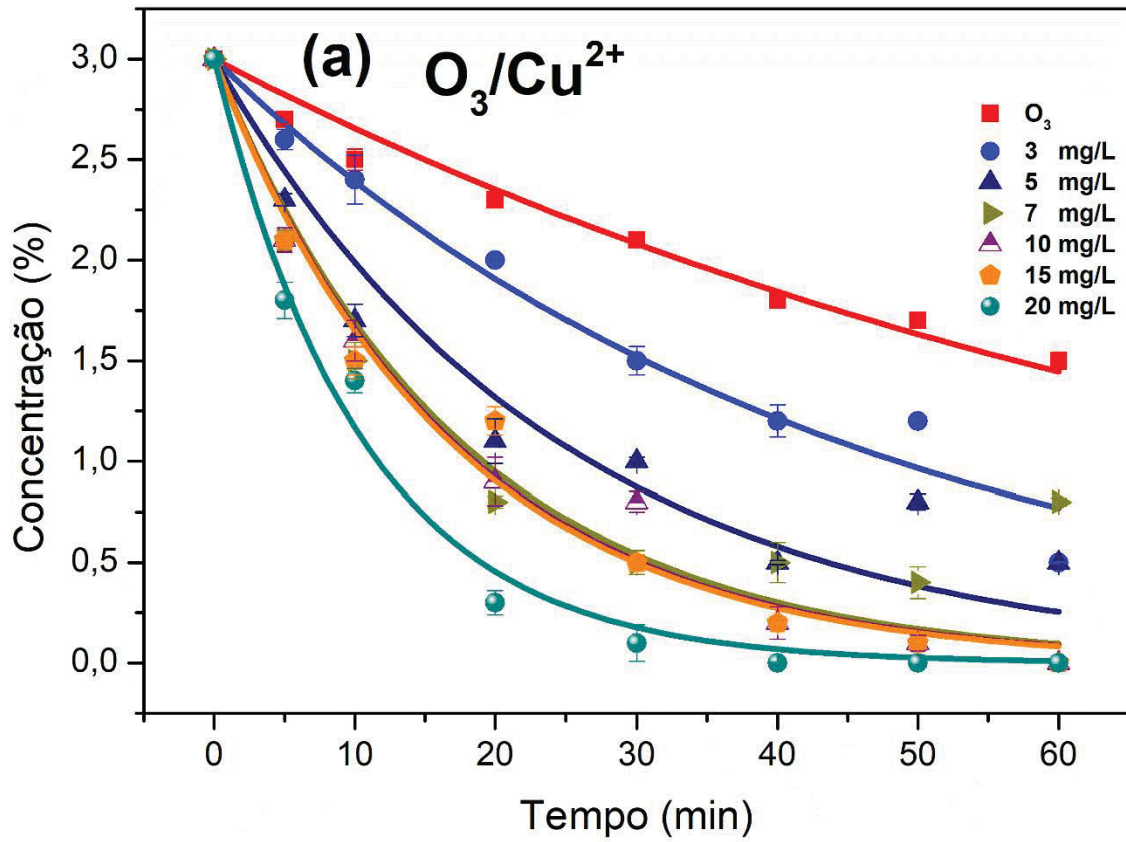
4.3.1.3 Catalisador de sulfato de Cobre

A FIGURA 4.13 mostra o perfil de concentração lipídica em pH=2,0 com vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de O_3 h⁻¹ e as linhas representando o modelo pseudo primeira ordem. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.8.

Através da análise da TABELA 4.8 pode-se observar que em condições ácidas para espécies de Cu^{2+} , as duas vazões de ozônio trabalhadas (0,3 e 0,6 g O_3 h⁻¹) obtiveram valores de taxas de reação diretamente proporcionais ao aumento de doses de catalisadores; salvo a dosagem de 15 mg L⁻¹ no sistema com 0,6 g de O_3 h⁻¹ que apresentou diminuição seguida de aumento de valor do k com a dosagem subsequente. Observa-se também a degradação de 100% para os sistemas 10, 15 e 20 mg L⁻¹/0,3 g O_3 h⁻¹ e 100% de degradação lipídica 5, 7, 10, 15 e 20 mg L⁻¹ no sistema de vazão 0,6 g O_3 h⁻¹ necessitando nos dois últimos casos de 40 minutos de tempo de reação para alcançar esta porcentagem (FIGURA 4.13), mostrando as espécies de Cu^{2+} altamente eficientes na remoção lipídica.

Resultados semelhantes foram encontrados por Zhou *et al.* (2016) ao estudarem a degradação do ácido benzoico. O estudo relatou que as condições ótimas para degradação do composto se deu em condições de pH=3,0 quando o estudo da decomposição do peróxido por Cu^{2+} foi realizado. No entanto, a degradação da anilina, substância utilizada em corantes, indústrias pesticidas e fármacos foi estudada por Zhang *et al.* (2017), os autores obtiveram o Cu^{2+} como o catalisador mais eficiente, entretanto, o pH ótimo para degradação da anilina se deu na faixa de 4-10, em pHs 2 e 12 a degradação diminuiu significativamente. Os autores ressaltaram que a observação do pH ótimo para degradação de compostos orgânicos pode variar conforme o tipo de matriz avaliada.

FIGURA 4.13 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Cu^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=2,0
(A) 0,3 g DE O_3 h^{-1} (B) 0,6 g DE O_3 h^{-1}



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.8 - CONSTATANTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (K , MIN^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH}=2,0$ (Cu^{2+})

Sistemas	0 mg L ⁻¹	3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	7 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
$\text{O}_3/\text{Cu}^{2+}$							
0,3 g de O_3 h ⁻¹	0,0122	0,0227	0,0411	0,0574	0,0593	0,0599	0,0944
0,6 g de O_3 h ⁻¹	0,0174	0,0574	0,0656	0,0676	0,0958	0,0904	0,1309

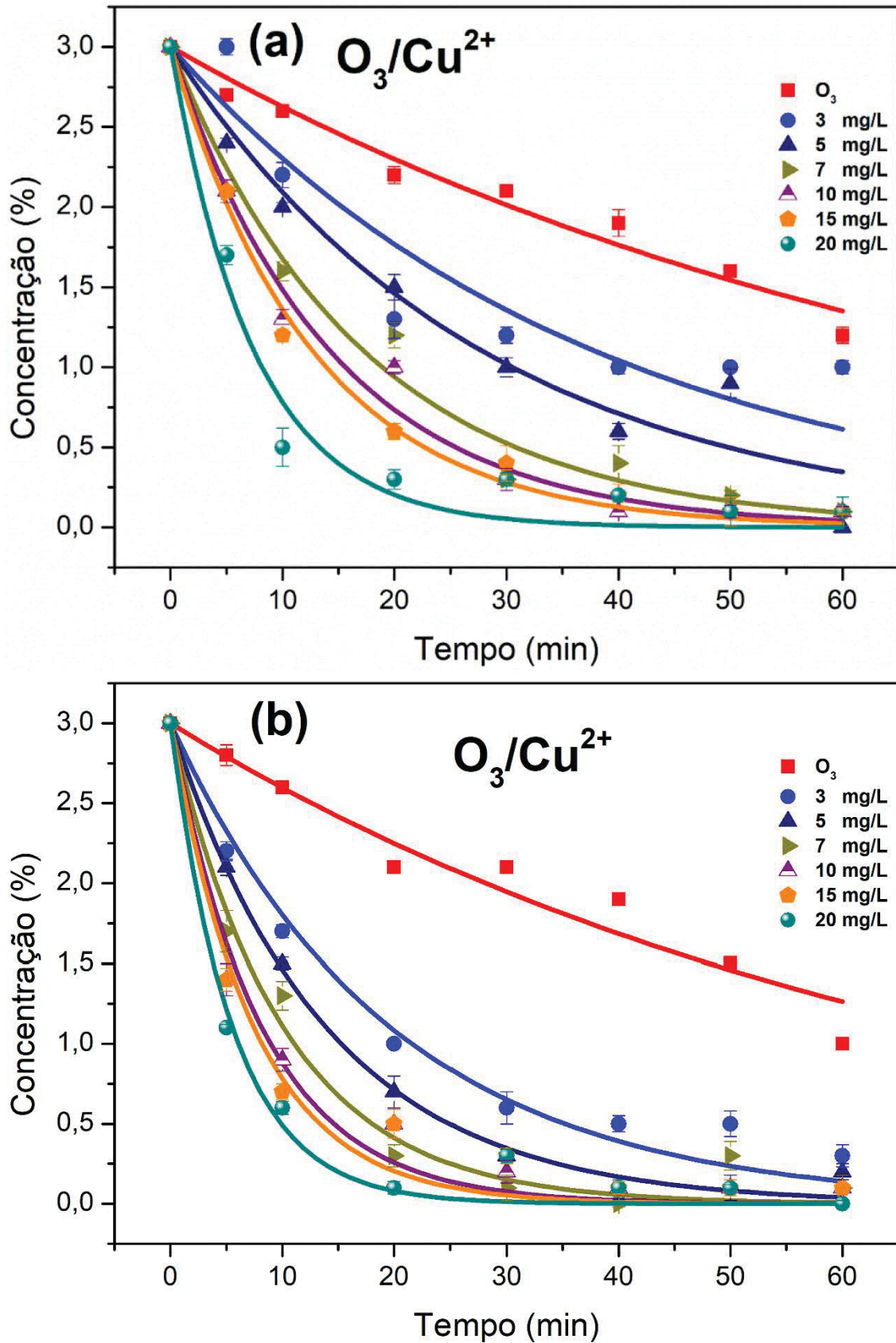
FONTE: O autor (2019).

FIGURA 4.14 mostra o perfil de concentração lipídica em $\text{pH}=6,75$ com vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de O_3 h⁻¹ com as curvas de decaimento expostas representando o modelo. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.9.

Através da análise da TABELA 4.9, pode-se observar que para as condições quase neutras ($\text{pH}=6,75$) da amostra de leite, tem-se taxas que aumentam conforme o aumento de dose, destacando-se a dosagem de 20 mg L⁻¹ que se mostrou eficiente para as duas vazões de ozônio trabalhadas. No entanto, apenas o sistema 20 mg L⁻¹/ 0,6 g de O_3 h⁻¹ foi alcançado 100% de remoção no tempo total de 60 minutos contra 97% da mesma dosagem para 0,3 g de O_3 h⁻¹. É possível observar também que para este catalisador o sistema que trabalhou com maior vazão de ozônio (0,6 g O_3 h⁻¹) apresentou maiores taxas de reação.

Petre *et al.* (2015) estudaram a ozonização catalítica homogênea utilizando espécie de Cobre como catalisador na degradação de ácidos carboxílicos, como o fórmico, acético, oxálico e maléico. Estes compostos são subprodutos gerados em processos envolvendo ozonização e o estudo foi feito com a justificativa de que muitos trabalhos de ozonização envolvem água ultrapura que muitas vezes não é a representação real de águas residuais, desprezando muitas vezes os efeitos presentes destes compostos. Desta maneira, este resultado está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pois a espécie de Cu^{2+} utilizada como catalisador desempenhou um ótimo papel na catálise em torno de pH próximos a neutralidade em tempos curtos de reação, além da concentração dos compostos terem diminuído conforme o aumento da dosagem de cobre, como pode ser observado neste estudo.

FIGURA 4.14 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Cu^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=6,75
(A) 0,3 g DE O_3 h^{-1} (B) 0,6 g DE O_3 h^{-1}



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.9 - TAXA DE DEGRADAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA-ORDEM (K , MIN^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH}=6,75$ (Cu^{2+}).

Sistemas	0 mg L ⁻¹	3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	7 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
$\text{O}_3/\text{Cu}^{2+}$							
0,3 g de O_3 h ⁻¹	0,0133	0,0264	0,0360	0,0581	0,0704	0,0790	0,1345
0,6 g de O_3 h ⁻¹	0,0144	0,0509	0,0720	0,0993	0,1227	0,1343	0,1810

FONTE: O autor (2019).

FIGURA 4.15 mostra o perfil de concentração lipídica em $\text{pH}=8,5$ com vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de O_3 h⁻¹ e as curvas de decaimento expostas representando o modelo. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.10.

Através da análise da TABELA 4.10, pode-se observar que quando o pH da solução foi ajustado para 8,5 foram obtidas elevadas taxas de reações e as espécies de Cu^{2+} mostrou-se excelente catalisador, necessitando apenas de 30 minutos de reação para atingir remoção lipídica de 100% em todas as doses de catalisadores utilizadas. Estes resultados podem ser atribuídos ao efeito sinérgico de decomposição do ozônio em meio alcalino e o efeito catalítico da espécie de Cu^{2+} . Ainda, o fato do uso de maiores dosagens de catalisadores ter proporcionado maiores taxas de remoção pode ser atribuído a alta capacidade de complexação da espécie de cobre com outros componentes, necessitando de maiores dosagens para o metal ter efeito catalítico. Resultado semelhante foi encontrado por Petre *et al.* (2015) quando comparou a ozonização catalisada por Cobre em água residual real e água residual sintética. Os resultados obtidos pela água residual real necessitou de altas doses de catalisador para melhor remoção de matéria orgânica devido a complexação do cobre com outros componentes tornando-o desta maneira menos disponível para catálise. Em relação a toxicidade do Cobre, deve-se ressaltar que está relacionada não apenas em relação a sua dosagem no meio, mas com a biodisponibilidade do metal e, além de fatores como, pH , dureza, alcalinidade e matéria orgânica dissolvida. Ainda, sua capacidade de complexar-se faz com que sua toxicidade diminua o tornando menos disponível para efeitos negativos (STUMM; MORGAN, 1996; PETRE *et al.*, 2015)

FIGURA 4.15 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Cu^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES COM $\text{pH}=8,5$ (A) $0,3 \text{ g DE O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) $0,6 \text{ g DE O}_3 \text{ h}^{-1}$

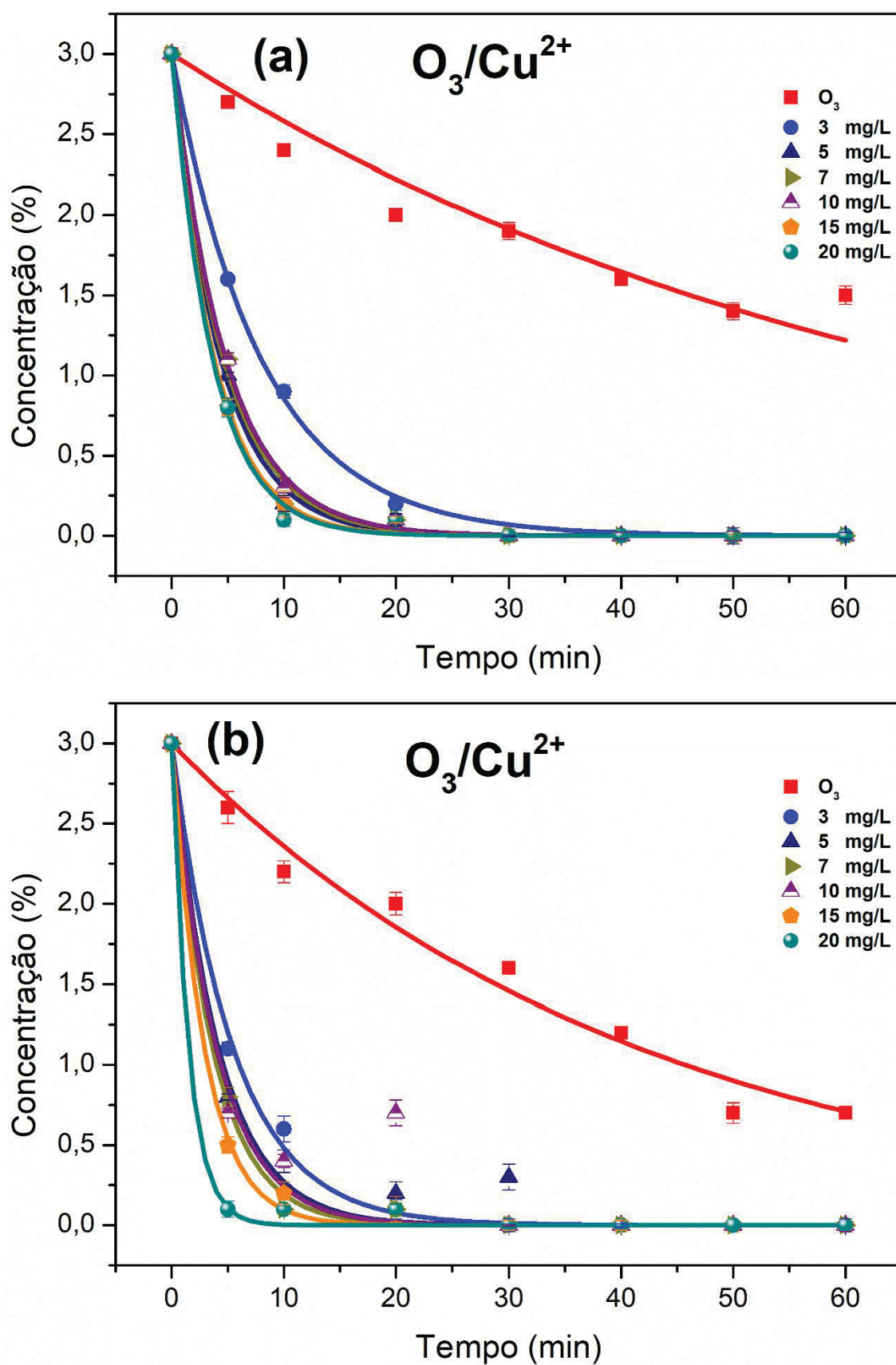
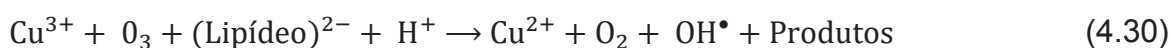
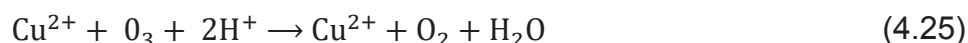


TABELA 4.10 - TAXA DE DEGRADAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (K, MIN⁻¹) DE DIFERENTES SISTEMAS EM pH=8,5 (Cu²⁺)

Sistemas	0 mg L ⁻¹	3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	7 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
O ₃ /Cu ²⁺							
0,3 g de O ₃ h ⁻¹	0,0150	0,1255	0,2307	0,2171	0,2085	0,2645	0,2749
0,6 g de O ₃ h ⁻¹	0,0240	0,1831	0,2406	0,2749	0,2517	0,3432	0,6669

FONTE: O autor (2019).

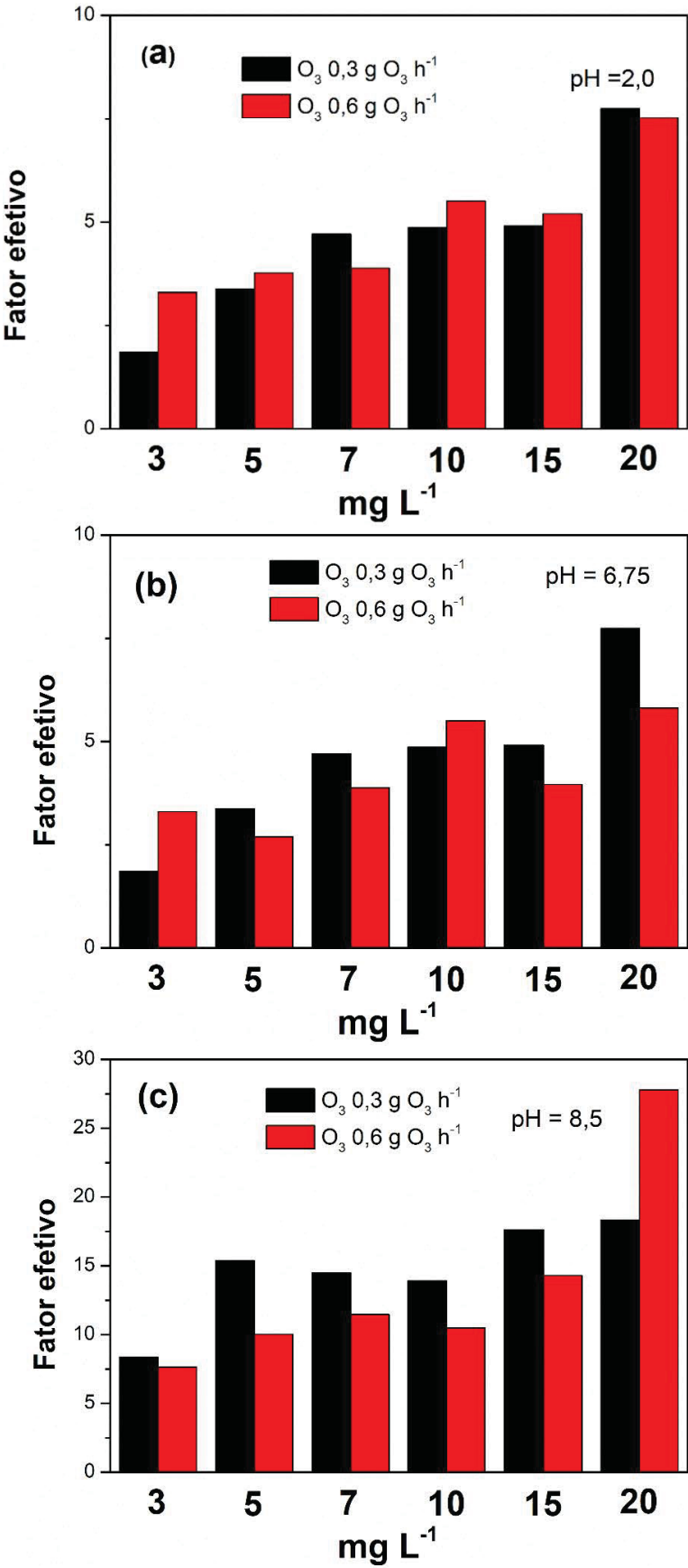
Para elucidar a decomposição de ozônio catalisada por Cu²⁺, este estudo propõem os mecanismos de reação baseados em trabalhos anteriores pelas equações (4.25) a (4.31) (WU, KU e CHANG, 2008).



A decomposição do ozônio é observada seguida da geração de radicais hidroxilas, que por sua vez oxidam a molécula do triglicerídeo, com a formação de subprodutos compostos por moléculas menos complexas de fácil degradação.

O valor efeito para espécie de Cobre pode ser visto na FIGURA 4.16. Tem-se: pH=2,0, valor efetivo na faixa de 1-8,0, condições quase neutras (pH=6,75), faixa de 1-13, condições básicas (pH=8,5), faixa de 7-28,0. Nota-se elevada efetividade catalítica em pH=8,5. Zhang *et al.* (2017) estudaram 9 tipos de íons na degradação de águas residuais com processos envolvendo ozônio, sendo eles Pb²⁺, Cd²⁺, Ce²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Cr²⁺ e Cu²⁺ e, de todos eles, o Cu²⁺, destacou-se ao apresentar maior eficiência catalítica, corroborando com estes resultados. Ainda, para espécie de Cobre, tem-se a ordem de efetividade para condições ácidas 0,3 = 0,6 g de O₃ h⁻¹, condições básicas e neutras como sendo 0,3 < 0,6 g de O₃ h⁻¹.

FIGURA 4.16- FATOR EFETIVO PARA CATALISADOR SULFATO DE COBRE (A) pH=2,0 (B) pH=6,75 E (C) pH=8,5



FONTE: O autor (2019).

4.3.1.4 Catalisador de sulfato de Magnésio

FIGURA 4.17 mostra o perfil de concentração lipídica em pH=2,0 com vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de O₃ h⁻¹; as curvas de decaimento expostas representando o modelo. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.11. Através da análise da TABELA 4.11, pode-se observar que em condições ácidas, o aumento de doses de catalisador proporcionou um aumento no valor das taxas de reação com uma pequena variação no valor da constante com dose de catalisador 10 mg L⁻¹ mas um aumento quando se utilizam a dose de 15 e 20 mg L⁻¹. No que diz respeito a porcentagem de remoção lipídica, para a menor vazão de ozônio tem-se remoção de 100% para as doses de catalisadores de 15 e 20 mg L⁻¹ e para a vazão com valor de 0,6 g O₃ h⁻¹ tem-se remoção de 100% na faixa que compreende as doses de 5 a 20 mg L⁻¹, com a maior dose utilizada necessitando apenas de 40 minutos para remoção lipídica.

Estes resultados, com valores de constantes elevadas, podem ser atribuídos a capacidade de interação da espécie de magnésio com moléculas de ozônio, proporcionando a decomposição e a consequente degradação lipídica. Hill (1949) e Hill (1949) propôs, com base em evidências experimentais, que metais de transição reagem diretamente com ozônio em meio aquoso gerando radicais hidroxilas e ainda são capazes de retornarem ao seu estado de oxidação inicial quando reagem paralelamente com espécies radicais (Equações (4.32) e (4.33)).

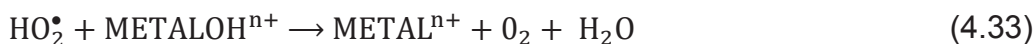
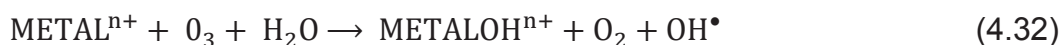
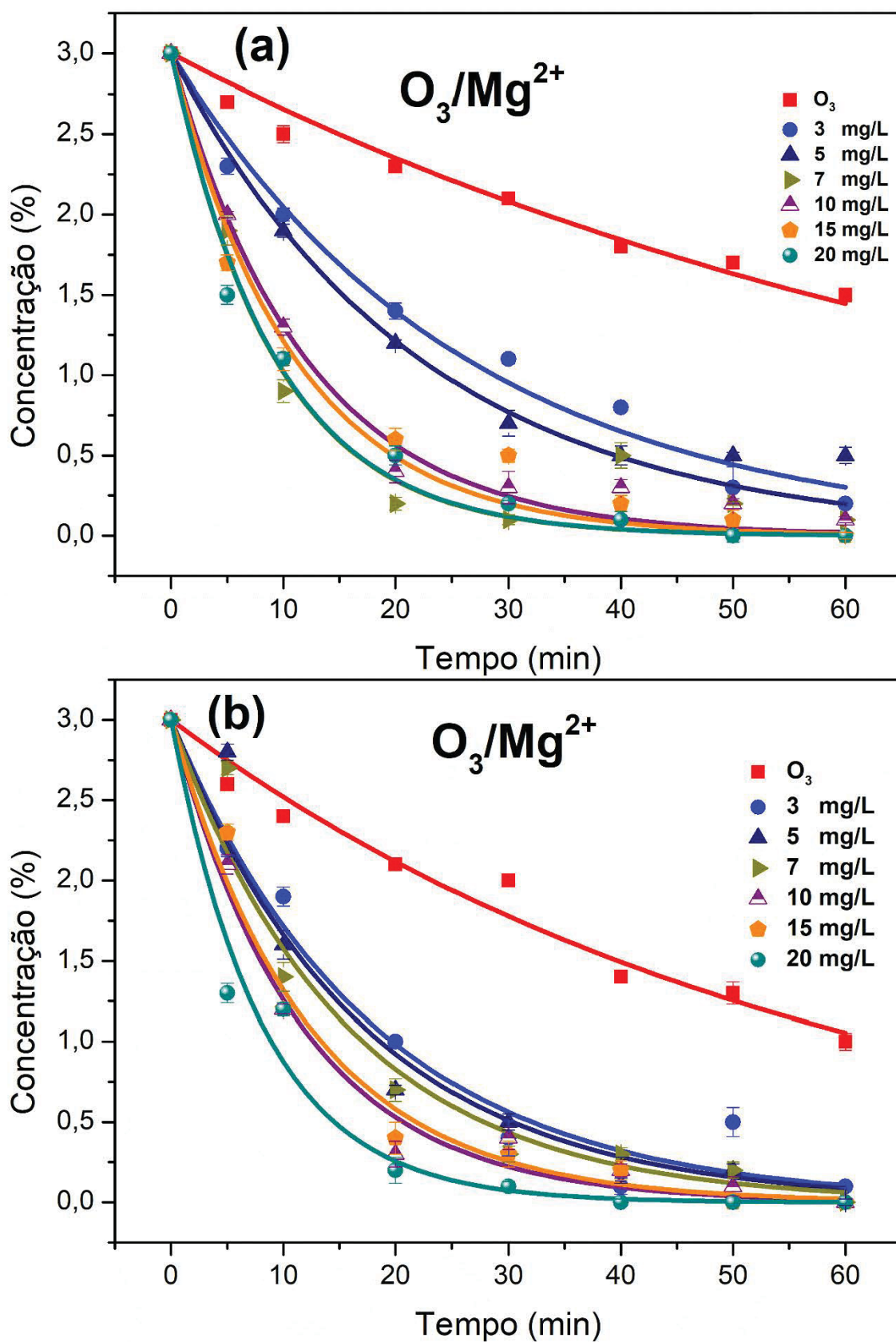


FIGURA 4.17 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Mg^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=2,0 (A) 0,3 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) 0,6 g DE $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.11 - TAXA DE DEGRADAÇÃO DE PSEUDOPRIMEIRA-ORDEM (K , MIN^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH}=2,0$ (Mg^{2+})

Sistemas	0 mg L ⁻¹	3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	7 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
$\text{O}_3/\text{Mg}^{2+}$							
0,3 g de O_3 h ⁻¹	0,0122	0,0382	0,0453	0,1083	0,0834	0,0905	0,1075
0,6 g de O_3 h ⁻¹	0,0174	0,0558	0,0590	0,0644	0,0867	0,0821	0,1232

FONTE: O autor (2019).

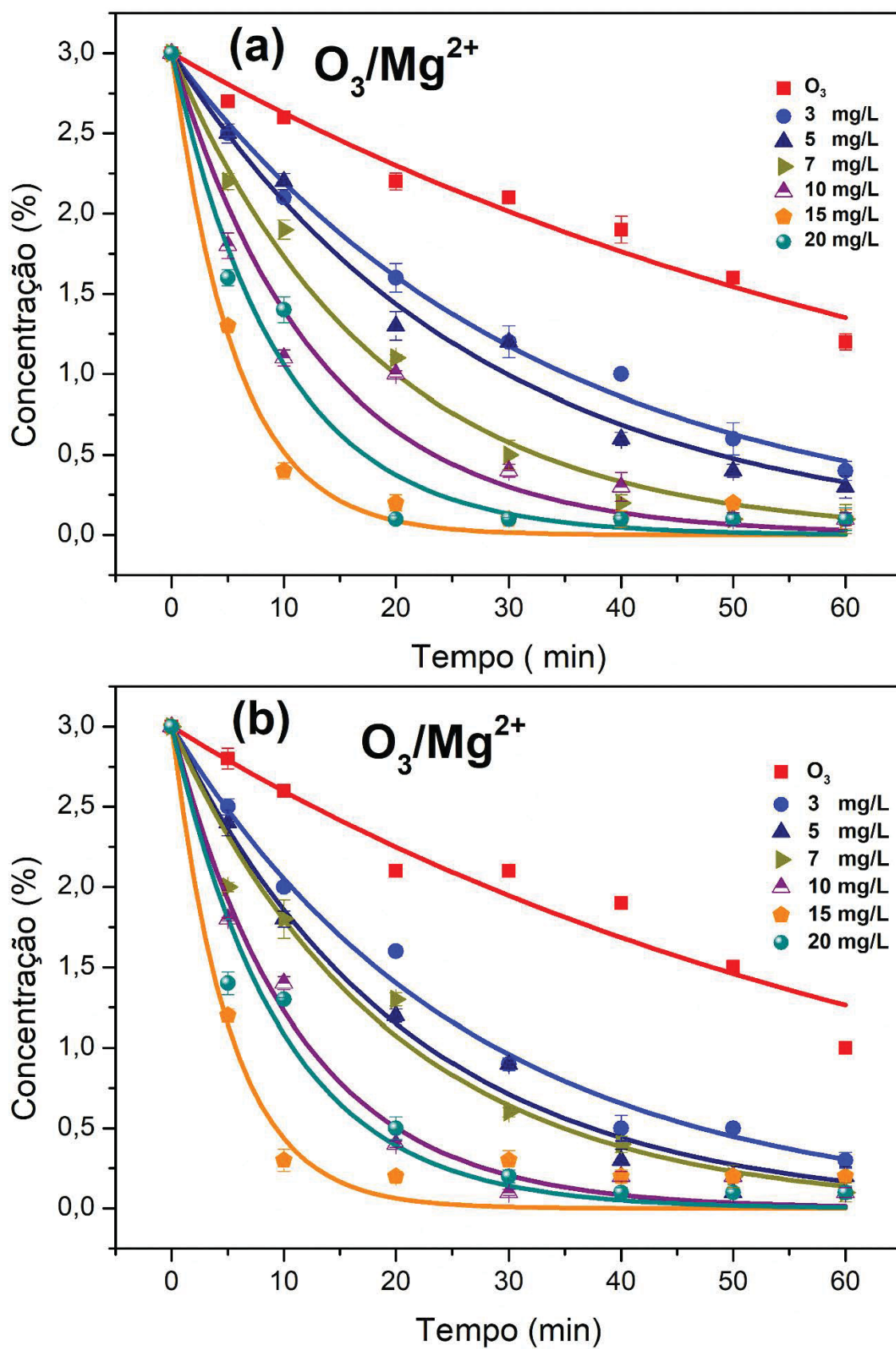
O efeito sinérgico observado ainda pode ser atribuído ao fato do íon metálico presente em solução aquosa poder desencadear a decomposição do ozônio a partir da geração do radical $\text{O}_2^{\bullet-}$, levando a formação radicais OH^{\bullet} . Isto ocorre devido a transferência eletrônica entre a molécula de $\text{O}_2^{\bullet-}$ para a molécula de O_3 gerando $\text{O}_3^{\bullet-}$, como pode ser visto nas equações (4.34) a (4.37).



FIGURA 4.18 mostra o perfil de concentração lipídica em $\text{pH}=6,75$ com vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de O_3 h⁻¹ com as curvas de decaimento expostas representando o modelo. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.12.

Através da análise da TABELA 4.12, pode-se observar que em condições quase neutras ($\text{pH}=6,75$) observa-se um aumento da taxa de reação quando se tem a faixa de catalisador de 15 a 20 mg L⁻¹, aumentando inclusive a grandeza da velocidade. No entanto, vale ressaltar que apesar de apresentar taxas elevadas com maiores doses de catalisadores o sistema $\text{Mg}^{2+}/\text{O}_3$ com $\text{pH}=6,75$ não conseguiu atingir 100% de degradação lipídica em nenhum dos casos.

FIGURA 4.18 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Mg^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES:
 $\text{pH}=6,75$ (A) $0,3 \text{ g DE O}_3 \text{ h}^{-1}$ (B) $0,6 \text{ g DE O}_3 \text{ h}^{-1}$



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.12 - TAXA DE DEGRADAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (K , MIN^{-1}) DE DIFERENTES SISTEMAS EM $\text{pH}=6,75$ (Mg^{2+})

Sistemas	0 mg L^{-1}	3 mg L^{-1}	5 mg L^{-1}	7 mg	10 mg L^{-1}	15 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}
$\text{O}_3/\text{Mg}^{2+}$							
0,3 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0133	0,0312	0,0368	0,0550	0,0767	0,1760	0,1041
0,6 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$	0,0144	0,0380	0,0479	0,0514	0,0892	0,1930	0,1017

FONTE: O autor (2019).

Ainda, os resultados encontrados para taxas de reações expostos na TABELA 4.12 mostram que após a dosagem de 15 mg L^{-1} para Mg^{2+} as taxas de reações diminuíram significativamente. Acredita-se que o catalisador atingiu sua concentração considerada ideal fazendo com que os radicais hidroxil fossem eliminados do processo (equação 4.38), diminuindo a velocidade de reação (WU, KU e CHANG, 2008).

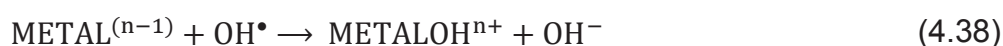
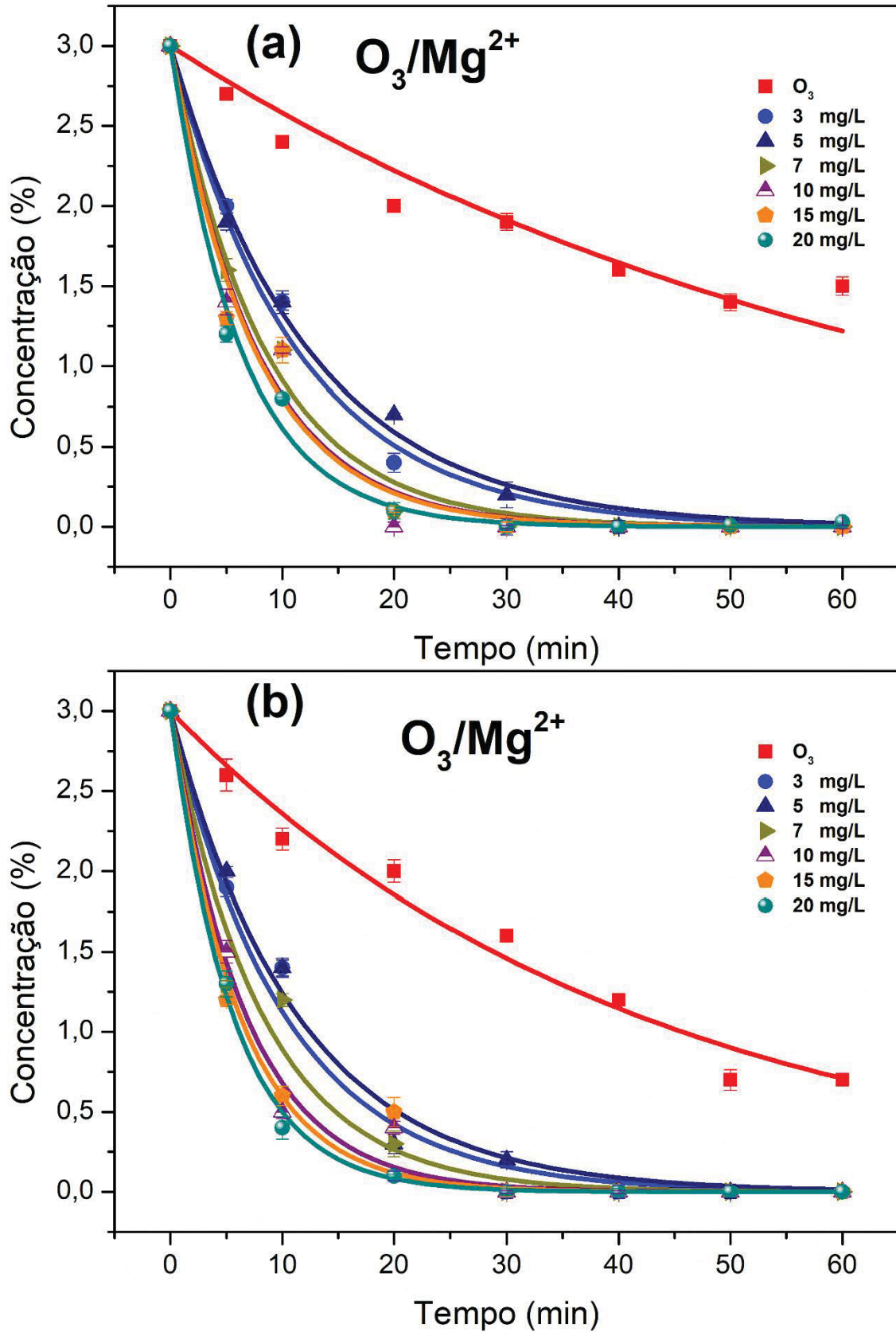


FIGURA 4.19 mostra o perfil de concentração lipídica em $\text{pH}=8,5$; vazão de ozônio de 0,3 e 0,6 g de $\text{O}_3 \text{ h}^{-1}$ com as curvas de decaimento expostas representando o modelo. Os valores das constantes cinéticas observadas ajustadas pelo modelo estão presentes na TABELA 4.13.

Através da análise da Tabela 4.13, pode-se observar que o ajuste de pH para 8,5 influenciou de maneira positiva a degradação lipídica. As taxas de reação aumentaram conforme o aumento da dosagem da espécie de magnésio. Todos os sistemas alcançaram 100% de remoção lipídica. Na maioria dos casos 30 minutos foi o tempo necessário para a remoção total.

FIGURA 4.19 - DEGRADAÇÃO LIPÍDICA COM Mg^{2+} EM DIFERENTES CONDIÇÕES: pH=8,5

(A) 0,3 g DE O_3 h^{-1} (B) 0,6 g DE O_3 h^{-1}



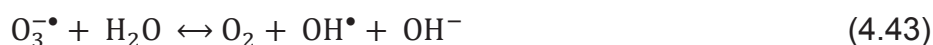
FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.13 - TAXA DE DEGRADAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA-ORDEM (K, MIN⁻¹) DE DIFERENTES SISTEMAS EM pH=8,5 (Mg²⁺)

Sistemas	0 mg L ⁻¹	3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	7 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
O ₃ /Mg ²⁺							
0,3 g de O ₃ h ⁻¹	0,0150	0,0880	0,0812	0,1189	0,1307	0,1330	0,1588
0,6 g de O ₃ h ⁻¹	0,0240	0,0980	0,0883	0,1214	0,1484	0,1617	0,1794

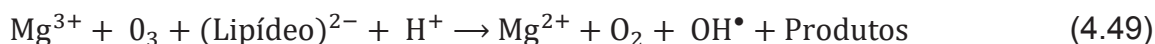
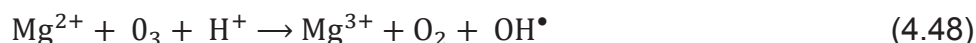
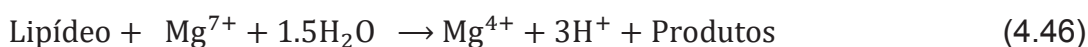
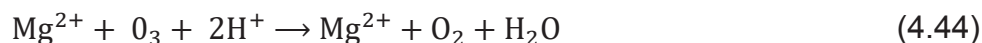
FONTE: O autor (2019).

Este resultado pode ser atribuído ao fato de que o pH básico (8,5) do meio reacional favoreceu a auto decomposição do ozônio, como já foi dito anteriormente. Estas reações são de cinéticas bastante rápidas (BELTRÁN, 2004) as quais se dão na presença de íons hidroxilas que formam radicais iônicos hidroperóxidos que por sua vez proporcionam a decomposição do ozônio em radicais hidroxilas e radicais iônicos superóxidos promovendo assim a oxidação lipídica. A presença de íons OH⁻ é justamente o que torna esse tipo de reação fortemente dependente do pH (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004; BELTRÁN, 2004; DANTAS *et al.*, 2007). O mecanismo de auto oxidação do ozônio favorecido em condições básicas também pode ser como se segue, equações (4.39) a (4.43) (TOMIYASU *et al.*, 1985; KISHIMOTO; UENO, 2012).



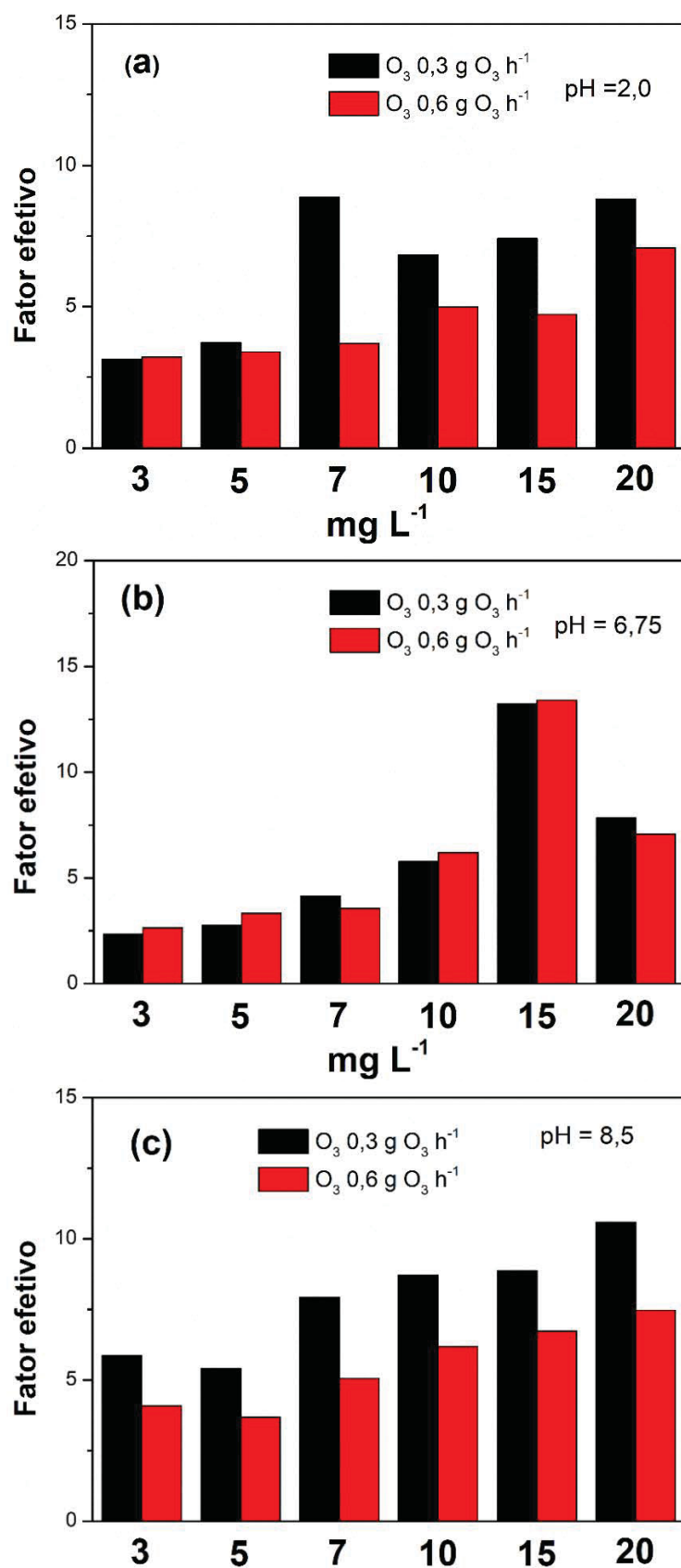
Além disso, pode-se observar o sinergismo existente entre a decomposição do ozônio desencadeado por reações com íons hidroxilas e efeito catalítico. Segundo Mahmoud e Freire (2007), a decomposição o ozônio por íons metálicos segue diferentes mecanismos, mas todos gerando radicais hidroxilas. No entanto, os mecanismos de ozonização catalítica seguem as seguintes hipóteses: decomposição

do ozônio pelo metal, com a consequente geração de radicais e a formação de complexos entre o catalisador e o composto orgânico com a subsequente reação final de oxidação. Baseado em estudos anteriores (WU KU e CHAN, 2008) este trabalho propõe mecanismo de reação para decomposição catalítica do ozônio por Mg^{2+} pelas equações (4.44) a (4.50).



Com base na análise da FIGURA 4.20, tem-se valores efetivos na faixa de 1-9,0, 2,0-13,5 e 3,0-11,0 para pH=2,0, 6,75 e 8,5, respectivamente. Para Magnésio, condições neutras (pH=6,75) são favoráveis a eficiência catalítica para o referido íon. Ainda, não se pode afirmar qual o tipo de mecanismo reacional envolvendo o ozônio (direta ou indireta) é predominante neste pH. Sugere-se que o efeito catalítico do referido íon tenha predominado. No entanto, não se deve descartar a possível interação caseína-catalisador. Esta interação pode causar impactos negativos na eficiência catalítica, como pode ser observado neste estudo. Visto que após a dose de 15 mg L⁻¹ a eficiência catalítica diminuiu. A ordem de eficiência para o sistema com pH=2,0 é 0,3 < 0,6 g O₃ h⁻¹ e para 6,75 e 8,5 é 0,3 > 0,6 g O₃ h⁻¹.

FIGURA 4.20 - FATOR EFETIVO PARA CATALISADOR SULFATO DE MAGNÉSIO (A) pH=2,0 (B) pH=6,75 E (C) pH=8,5



FONTE: O autor (2019).

4.4 MODELO REACIONAL PROPOSTO

A Figura 4.21 representa a variação da concentração de lipídeos de acordo com a previsão dada pelo modelo reacional proposto (Equações (3.12) a (3.20)). A Tabela 4.14 apresenta as condições ótimas obtidas experimentalmente para cada espécie de catalisador para as quais o modelo foi proposto. Os resultados experimentais – variação da concentração versus tempo – obtidos para estas condições ótimas estão presentes na Figura 4.22. Além disso, na Tabela 4.15 são apresentadas as concentrações calculadas de H^+ e OH^- utilizadas no modelo. Os valores das constantes utilizados no modelo foram aqueles encontrados na literatura (valores de k_1 a k_6 das Equações (3.12) a (3.20)).

TABELA 4.14 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NO MODELO

pH	Catalisador	Dosagem (mg L ⁻¹)	Vazão O ₃ (g h ⁻¹)
8,5	Fe ²⁺	10	0,3
6,75	Mn ²⁺	10	0,3
8,5	Cu ²⁺	20	0,6
6,75	Mg ²⁺	15	0,6

FONTE: O autor (2019).

TABELA 4.15 – CONCENTRAÇÕES DE H^+ E OH^- UTILIZADAS NO MODELO

pH	[H ⁺] (g L ⁻¹)	[OH ⁻] (g L ⁻¹)
2,0	10 ⁻²	1.7.10 ⁻¹¹
6,75	1,778.10 ⁻⁷	9.56.10 ⁻⁷
8,5	3.16.10 ⁻⁹	5.37.10 ⁻⁵

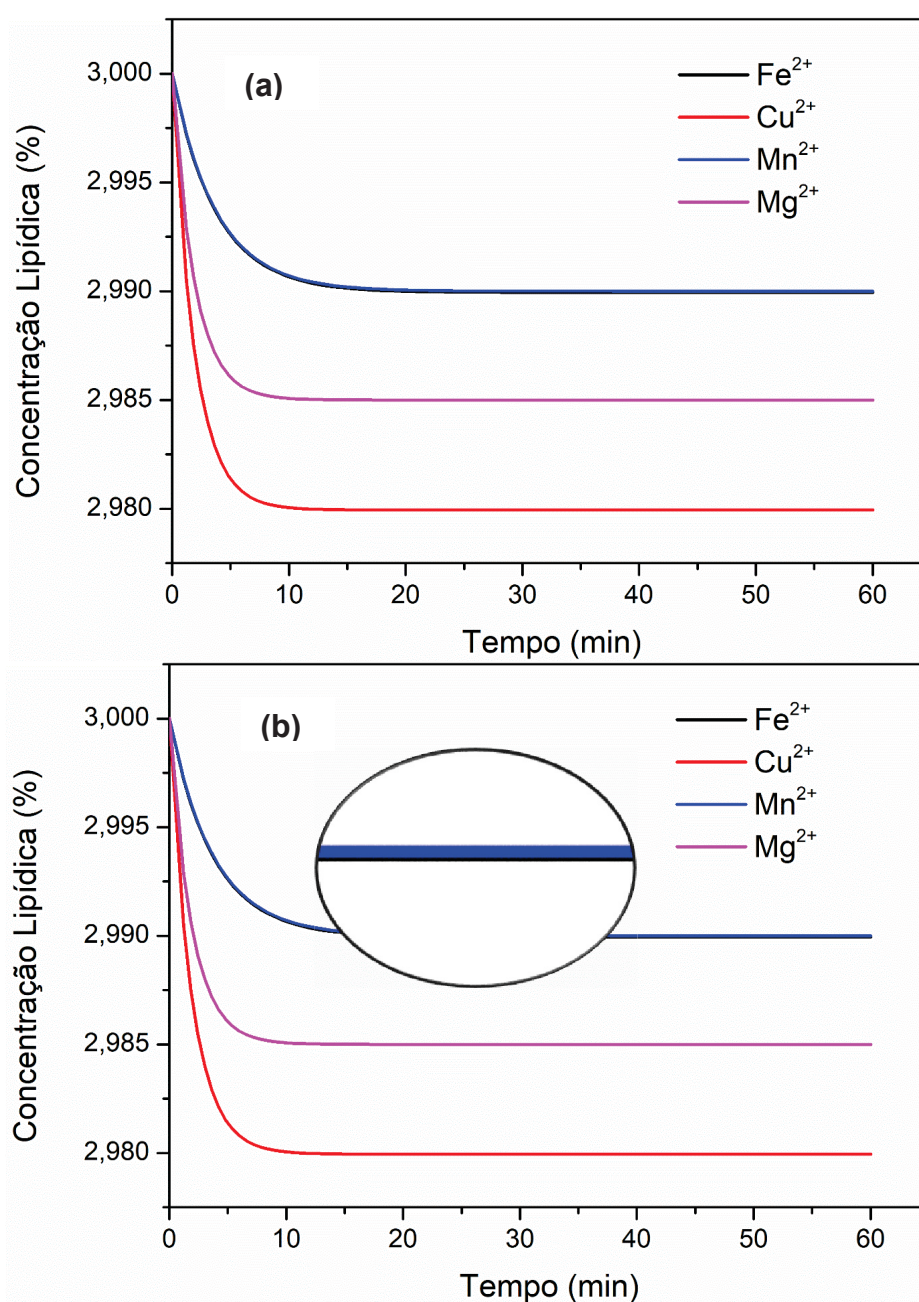
FONTE: O autor (2019).

Aos compararmos as Figuras 4.21 e 4.22; percebe-se claramente que o comportamento cinético é bastante similar. No entanto, os resultados expostos na FIGURA 4.21 demonstram uma degradação lipídica abaixo das encontradas experimentalmente para todas as espécies de catalisadores. Além disto; na Figura 4.21, os perfis de decaimento de Fe²⁺ e Mn²⁺ estão sobrepostos indicando serem semelhantes (FIGURA 4.21 (b)). A espécie de Cu²⁺ mostrou-se mais eficiente em termos de remoção lipídica. Este resultado corrobora com os experimentais já que o

sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{O}_3$ (pH=8,5) foi o mais eficiente entre todos os catalisadores utilizados em termos de remoção lipídica e taxa de reação.

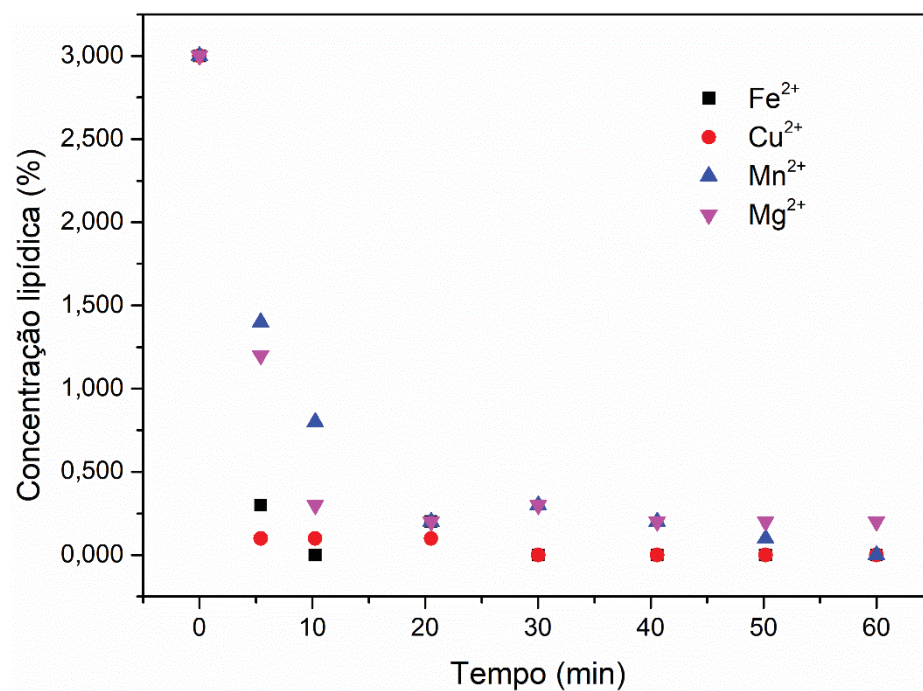
Apesar de não se ajustar aos dados experimentais, o modelo prevê adequadamente o comportamento das reações. Esta diferença quantitativa pode ser atribuída ao fato de que os valores das constantes utilizadas no modelo são para reações em meio aquoso e não em leite. Portanto, este modelo serve de base para futuros trabalhos envolvendo reações de ozonização lipídica em leite.

FIGURA 4.21 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LIPÍDEO EM FUNÇÃO DO TEMPO COM LINHAS REPRESENTANDO O MODELO (A) MODELO (B) FIGURA AMPLIADA COM LINHAS SOBREPOSTAS



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 4.22 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LIPÍDEO EM FUNÇÃO DO TEMPO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE



FONTE: O autor (2019).

4.5 VARREDURA ESPECTRAL

As varreduras espectrais realizadas nas amostras imediatamente após o tratamento de ozonização podem ser vistas nas figuras que estão expostas nos ANEXOS 4 ao 15. Em alguns casos a absorbância da amostra tratada ultrapassa a absorbância da amostra que não foi submetida ao tratamento, como por exemplo nos ANEXOS 4 e 6 (a) e ANEXOS 7, 11 e 12 (b). Isso pode ser atribuído ao fato da formação de compostos que são subprodutos da ozonização. O que explicaria a alteração da coloração do leite após 60 minutos de tratamento. Em contrapartida, nota-se o estreitamento do pico de absorbância e sua diminuição em determinados sistemas de ozonização como pode ser observado nas varreduras do ANEXO 4 (b) e ANEXOS 8, 9, 10 e 14 (a). Resultado este, que pode ser atribuído ao fato de ter ocorrido a oxidação e consequente degradação de compostos intrínsecos da própria composição físico-química do leite.

No entanto, de um modo geral, nota-se que a alteração do pico de absorbância nos dois casos ocorre justamente na faixa do ultra violeta (200 a 400nm). Esta faixa está relacionada a compostos intrínsecos, como a lactose, proteínas, sais, vitaminas e lipídeos (Ordóñez, 2005). Os picos de absorção observados na faixa do ultra-violeta podem estar relacionados com as proteínas presentes no leite levando em consideração que algumas proteínas absorvem radiação a 280 nm e em regiões abaixo de 220 nm, sendo a primeira faixa relacionada aos aminoácidos e a segunda, aos grupos peptídicos (ZALIA; ZALIA e LICHTIG, 1998). Ou seja, o ozônio não só reage com o lipídeo, mas também com todos os outros compostos que eventualmente podem vir estar presentes em efluentes de indústrias de alimentos.

5 CONCLUSÕES

Em todas as condições experimentais, a eficiência da degradação lipídica na ozonização catalítica excedeu a ozonização não catalítica. A eficiência da degradação foi comprovada pela técnica de ozonização e ozonização catalítica homogênea. A avaliação de diferentes pHs e as diferentes dosagens de espécies de íons metálicos em conjunto com a variação da vazão de ozônio pôde proporcionar informações sobre condições ótimas para a remoção lipídica. O modelo pseudo primeira ordem se ajustou bem aos dados experimentais e através dele pode ser analisado as taxas de reações. A efetividade de cada sistema seguiu a ordem de $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, sendo o Cobre o catalisador mais eficiente em termos de taxa de reação. Além disso, a varredura espectral pôde comprovar a interação do ozônio com compostos intrínsecos da própria composição físico química do leite, e consequentemente com compostos que possam vir estar presentes em efluentes de indústrias de alimentos.

Para a espécie ferro e manganês, a reversibilidade em uma ou várias etapas do mecanismo pode ter ocasionado a variação das taxas de reações. Características próprias de cada catalisador, como solubilidade no meio, facilidade de coagulação e alta potencial de oxidação em espécies redutoras podem ter influenciado de diversas maneiras os processos oxidativos envolvendo a molécula do triglicerídeo. Ainda, observou-se a competição entre as espécies de catalisadores e radicais diminuindo a efetividade do processo. Para manganês, foi observado a interação catalisador-caseína em pHs próximos a neutralidade, levando em consideração o efeito de auto-tamponamento do leite que mantém o pH do meio durante todo o processo de ozonização, não deixando afirmar qual tipo de reação predomina nestas condições.

Para as espécies de catalisadores cobre e magnésio, efeitos sinérgicos foram observados em pH elevado do meio reacional, como é o caso do efeito catalítico dos íons metálicos atuando em conjunto com a decomposição do ozônio por íons hidroxilas proporcionando desta maneira alto potencial de remoção lipídica. Através das principais reações envolvidas na ozonização catalítica, pode-se perceber uma relação existente entre as massas de catalisadores e de ozônio.

O estudo mostrou-se economicamente viável levando em consideração que as condições experimentais foram conduzidas em baixos níveis de ozônio e as espécies catalíticas empregadas são de abundância na natureza.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver processos que recuperem os íons solúveis nas águas tratadas por processos de ozonização catalítica homogênea;
- Realizar a cinética de degradação lipídica em processos heterogêneos empregando catalisadores elaborados pelos íons estudados neste estudo;
- Realizar o estudo de degradação lipídica pelas técnicas de ozonização catalítica homogênea e heterogênea envolvendo efluente real contendo alto teor de triglicerídeo;
- Medir espécies intermediárias com cromatografia de íons, Raman, FTIR in situ.
- Realização do presente estudo utilizando concentrações elevadas de lipídeos;
- Acoplamento do processo de ozonização com o fenômeno adsorptivo.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818-824. 2004.

ALSAGER, O. A.; ALNAJRANI, M. N.; ABUELIZZ, H. A. ALDAGHMANI, I. A. Removal of antibiotics from water and waste milk by ozonation: kinetics, byproducts and antimicrobial activity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 158, p. 114-122. 2018.

ASSALIN, M. R.; SILVA,.; DURÁN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação do fenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 24 – 27. 2006.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos**: teoria e prática. 5 ed. atual. Ampl. Viçosa, MG: ed. UVF. 2011.

ARDIZZONE, S.; CAPPELLETTI, G.; MERODONI, D.; SPADAVECCHIA, F. Tailored TiO₂ layers for the photocatalytic ozonation of cumylphenol, a refractory pollutant exerting hormonal activity. **Chemical Communications**, v. 47, p. 2640-2642. 2011.

AZHER, N. E.; GOURICH, B.; VIAL, C.; SOULAMI, M. B.; ZIYAD, M. Study of ferrous ion oxidation in Morocco drinking water in an airlift reactor. **Chemical Engineering and Process**, v.47 p. 1877 – 1886. 2008.

BELTRÁN, F.J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. CRC, Boa Raton. 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Legislação. **Instrução Normativa nº 68 de 12/12/2006**. Oficializa os Métodos Analíticos Físico-Químicos, para Controle de Leite e Produtos Lácteos, me conformidade com o anexo desta Instrução Normativa, determinando que sejam utilizados nos Laboratórios Nacionais.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, p. 36-47. 2012.

CARVALHO, M. C. S.; BORGES, A. C. B.; PEREIRA, M. DOS S.; HELENO, F. F.; FARONI, L. R. D'A.; CAMPOS, L. C. Combined use of O₃/H₂O and O₃/Mn²⁺ in flotation of dairy wastewater. **Revista Ambiente e Água**, v. 13. 2018.

CHEN, C.; LI, Y.; MA, W.; GUO, S.; WANG, Q.; LI, QING X. Mn-Fe-Mg-Ce loaded Al_2O_3 catalyzed ozonation for mineralization of refractory organic chemicals in petroleum refinery wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 183, p. 1-10. 2017.

CICCOTTI, L. **Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatalise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes**. 2014. 203 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014.

COSTA, R. P. M.; KHALIL, T. C.; SANTOS, A. P. F.; ANDRADE, D. F. D'AVILA L. A. Determination of biodiesel content in diesel using the colorimetric assay for hydroxamic acid. **Química Nova**, v. 38, p. 563-569. 2015.

COGNETTE, R. C.; PEREIRA, E. B. Otimização de caracterização de micropartículas de quitosana imobilizada em lipase pancreática comercial. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v. 15, n. 1, p. 03 -13. 2017.

DANTAS, R. F.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; ANDREZZI, R. Benazafibrate Removal by Means of Ozonation: Primary Intermediates, Kinetics, and Toxicity Assessment. **Water Research**, v. 41, p. 2525-2532. 2007.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

EL-RAADY, A. A. A.; NAKAJIMA, T.; KIMCHHAYARASY, P. Catalytic ozonation of citric acid by metallic ions in aqueous solution, **Ozone: Science & Engineering**, v. 27, p. 495-498. 2005.

FIGLIOLA, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v. 18, p. 79-91. 2014.

GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B.; Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mechanisms and simulation. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 263 -268. 1998.

GALLARD, H.; DE LAAT. Kinetic modelling of $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. **Water Research**, v. 34, p. 3107-3116. 2000.

GAROMA, T. MATSUMOTO, S. Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: Effect of operation parameters. **Journal Hazardous Materials**, v. 167, p. 1185 - 1191. 2009.

GAROMA, T.; UMAMAHESHWAR, S. K.; MUMPER, A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, v.79, p. 814-820. 2010.

GE, D.; ZENG, Z.; AROWO, M.; ZOU, H.; CHEN, J. Degradation of methyl orange by ozone in the presence of ferrous and persulfate ions in a rotating packed bed. **Chemosphere**, v. 146, p. 413-418. 2016.

GUO, Y.; WANG, H.; WANG, B.; DENG, S.; HUANG, J.; YU, G.; WANG, Y. Prediction of micropollutant abatement during homogeneous catalytic ozonation by a chemical kinetic model. **Water Research**, v. 142, p. 383-395. 2018.

GUMUS, D.; AKBAL, F. A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzes ozonation of humic acid. **Chemosphere**, v. 124, p. 218-231. 2017.

HILL, G. **J. Am. Chem. Soc.** v. 70, p.1306.1948.

HILL, G. **J. Am. Chem. Soc.** v. 71, p. 2434.1949.

HUANG, Y.; LUO, M.; XU, Z.; ZHANG, D.; LI, L. Catalytic ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater with iron-nickel foam as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 269-278. 2019.

INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. **Fat content in milk – butyrometric method**. Standard 152. Bruxelles: IDF. 1991.

KISHIMITO, N.; UENO, S.; Catalytic Effect of Several Iron Species on Ozonation. *Journal of Water* **Environment and Technology**, v. 10, n.2. 2012.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Treatment of dairy wastewater commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, Kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3474-3483, 2010.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D.R. **Ozone in water treatment:**

application an engineering, AWWA Research Fundation, ISBN 0-87371-474-1,p. 491-542.1991.

LI, H. Y.; QU, J. H.; ZHAO, X.; LIU, H. J. Removal of alachlor from water by catalyzes ozonation in the presence of Fe^{2+} , Mn^{2+} , and humic substances. **Journal of Environmental Science and Health B: Pesticides, Food Contaminants and AgriculturalWastes**, v. 39, p. 791-803.2004.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de água. **Química Nova**, v. 30, n. 1, 198-205. 2007.

MENDES, A. A.; CASTRO, H F DE.; PEREIRA, E. B.; JÚNIOR, A. F. Aplicação de lipases no tratamento de água residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, vol. 28, p. 296-305. 2005.

MENG, Y.; LUAN, F.; YUAN, H.; CHEN, X.; LI, X. Enhancing anaerobic digestion performance of crude lipid in food waste by enzymatic pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 48 - 55. 2017.

MOUSAVI, S. M. S.; DEHGHANZADEH, R.; EBRAHIMI, M. Comparative analysis of ozonation (O_3) and activated carbon catalyzes ozonation (ACCO) for destroying chlorophyll and reducing dissolved organic carbono from a eutrophic water reservoir. **ChemicalEngineeringJournal**, v. 314, p. 396-405. 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n.1, p. 69 - 72. 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. DA SILVA.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. DE. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e Foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408. 2007.

NOGUEIRA, M. R. C. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxido de ferro para a ozonização de sulfametoxazol**. 2014. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

OETTERER, M.; D'ARCE, M. A. B. R.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri, SP: Manole, 2006.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de Alimentos: Componentes dos Alimentos e Processos**,v.1. Porto Alegre: Artmed, 2005.

PAZDZIOR, K.; WREBIAK, J.; KLEPACZ-SMOLKA, A.; GMUREK, M.; BILINSKA, L.; SOJKA-LEDAKOWICZ, J.; LEDAKOWICZ, S. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 166-173. 2017.

PEIXOTO, A. K. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Statistical evaluation of mature landfill leachate treatment by homogeneous catalytic ozonation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 04, p. 531-537. 2010.

PETRE, A. L.; CARBAJO, J. B.; ROSAL, R.; GARCIA-CALVO, E. LETÓN, P.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A. Influence of water matrix on copper-catalysed continuous ozonation and related ecotoxicity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163. Pg. 233-240. (2015)

RASIT, N.; IDRIS, A.; HARUN, R.; GHANI, W. A. W. A.K. Effects of lipid inhibition on biogas production of anaerobic digestion from oily effluents and sludges: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 351-358. 2015.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2ª Edição. São Paulo: Blucher, 2007.

RODRÍGUEZ, C.; LOMBRAÑA, J. I.; LUIS, A. DE.; SANZ, J. Oxidizing efficiency analysis of an ozonation process to degrade the rhodamine 6G. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 92, p. 674-683, 2017.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, A.; VIJAYKUMAR, V. K. Wastewater treatment in dairy industries – possibility of reuse. **Desalination**, v. 195, p. 141-152. 2006.

SUN, Y.; WANG, D.; YAN, J.; QIAO, W.; WANG, W.; ZHU, T. Effects of lipid concentration on anaerobic co-digestion of municipal biomass wastes. **Waste Management**, v. 34, p. 1025-1034. 2014

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters**, 3 ed., Wiley, New York. 1996

TRAPIDO, M.; VERESSININA, Y.; MUNTER, R.; KALLAS, J. Catalytic ozonation of m-Dinitrobenzene. **The Journal of the International Ozone Association**, v. 27, p. 359 - 363. 2005.

TOMIYASU, H.; KUKOTOMI, H.; GORDON, G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. **Inorganic Chemistry**, v. 24, p. 2962-2966. 1985.

TORO, C. A. T. **Estudo da descoloração do corante alimentício amarelo crepúsculo por meio da ozonização (catalítica)**. 2016. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2016.

UMBARILA-ORTEGA, M. F.; RODRIGUEZ, P.; SEBASTIAN, J.; AGUDELO-VALENCIA, R. N. Remoción de sulfuro empleando ozono como agente oxidante em aguas residuales de curtiembres. **Revista Facultad de Ingeniería**, v. 28, n. 51. 2019.

WU, C. H.; KUO, C. Y.; CHANG, C. L. Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, 748-755. 2008.

XIONG, Z.; LAI, B.; YANG, P. Insight into a highly efficient electrolysis-ozone process for N,N-dimethylacetamide degradation: Quantitative analyses of the role of catalytic ozonation, fenton-like and peroxone reactions. **Water Research**, v. 140, p. 12-23. 2018.

XU, B.; QI, F.; SUN, D.; CHEN, Z.; ROBERT, D. Cerium doped red mud catalytic ozonation for bezafibrate degradation in wastewater: Efficiency, intermediates, and toxicity. **Chemosphere**, v. 146, p. 22-31. 2016.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B. V.; LICHTIG, J. Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. **Química Nova**, v. 21, n. 6, 1998.

ZHANG, Y.; LI, J.; ZHAO, P.; HOU, D. A hybrid process combining homogeneous catalytic ozonation and membrane distillation for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 160, p. 134-140. 2016.

ZIMMERMANN, S. G.; WITTENWILER, M.; HOLLENDER, J.; KRAUSS, M.; ORT, C.; SIEGRIST, H.; GUTEN, U. V. Kinetic assessment and modeling of ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. **Water Research**, v. 45, p. 605-617. 2011.

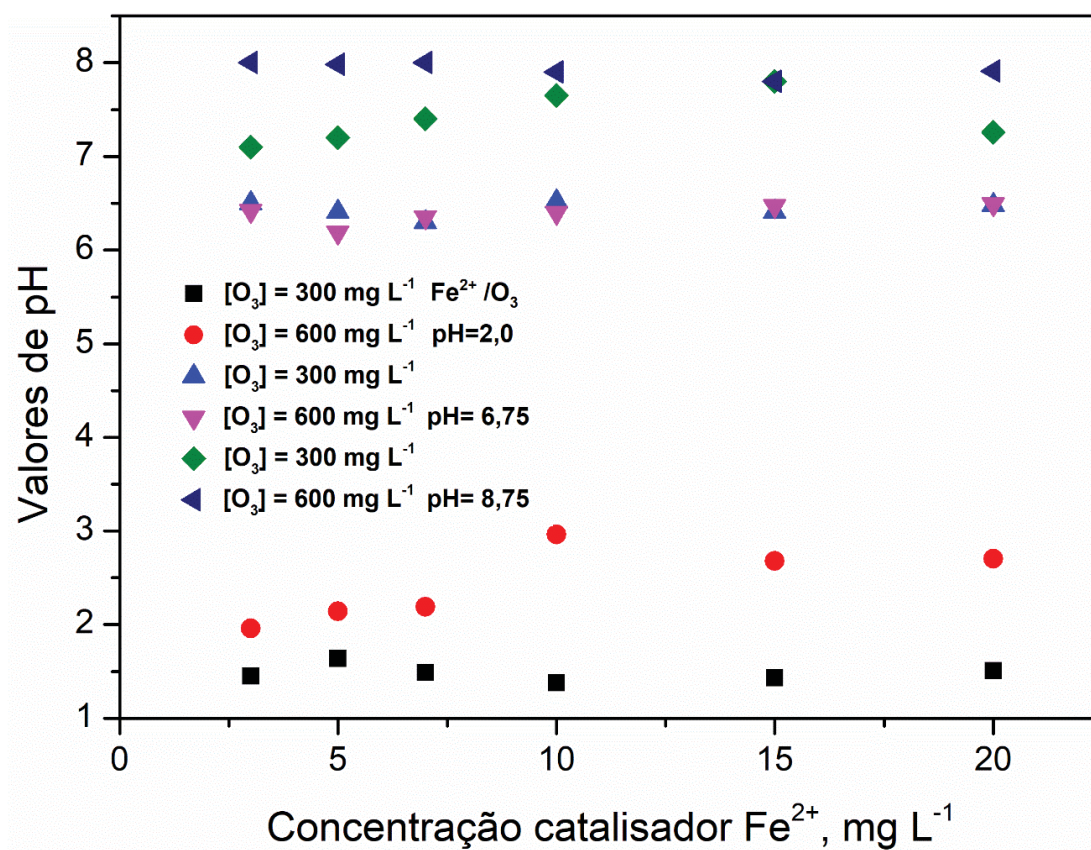
ZHANG, J.; GUO, J.; WU, Y.; YE QING L.; YING L. Efficient activation of ozone by zero-valent copper for the degradation of aniline in aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 81, p. 335-342. 2017.

ZHANG, Y.; XIAO, Y.; ZHANG, J.; CHANG, V. W.; LIM, T.T. Degradation of cyclophosphamide and 5-fluorouracil in water using UV and UV/H₂O₂: Kinetics investigation, pathways and energetic analyses. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1133-1139. 2017.

ZHOU, P.; ZHANG, J.; ZHANG Y.; LIANG, J.; LIU, Y.; LIU, B.; ZHANG, W. Activation of hydrogen peroxide during the corrosion of nanoscale zero valent copper in acidic solution. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, pg. 115-120. 2016.

ANEXO 1

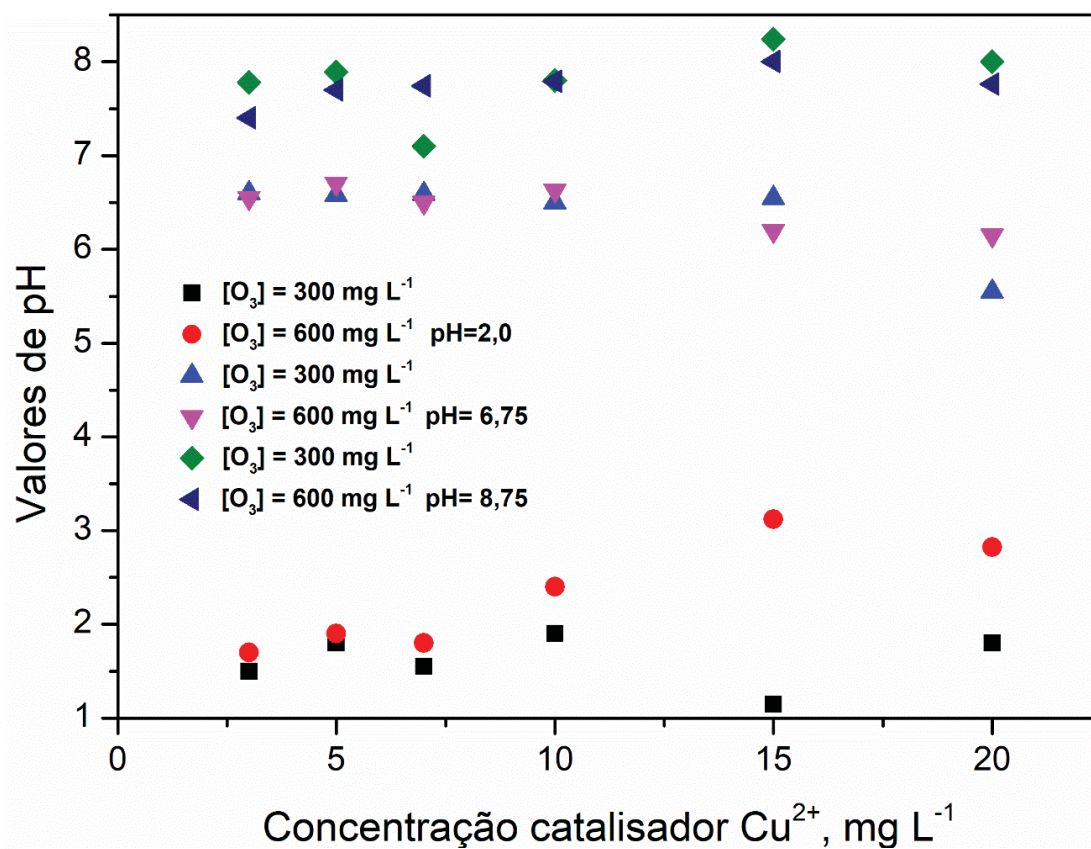
ANEXO 1 - VALORES FINAIS DE PH'S MEDIDOS AO FINAL DAS OZONIZAÇÕES CATALÍTICAS HOMOGENÊAS SISTEMA O_3/Fe^{2+}



FONTE: O autor (2019).

ANEXO 2

ANEXO 2 - VALORES FINAIS DE PH'S MEDIDOS AO FINAL DAS OZONIZAÇÕES CATALÍTICAS HOMOGENÊAS SISTEMA O_3/Cu^{2+}

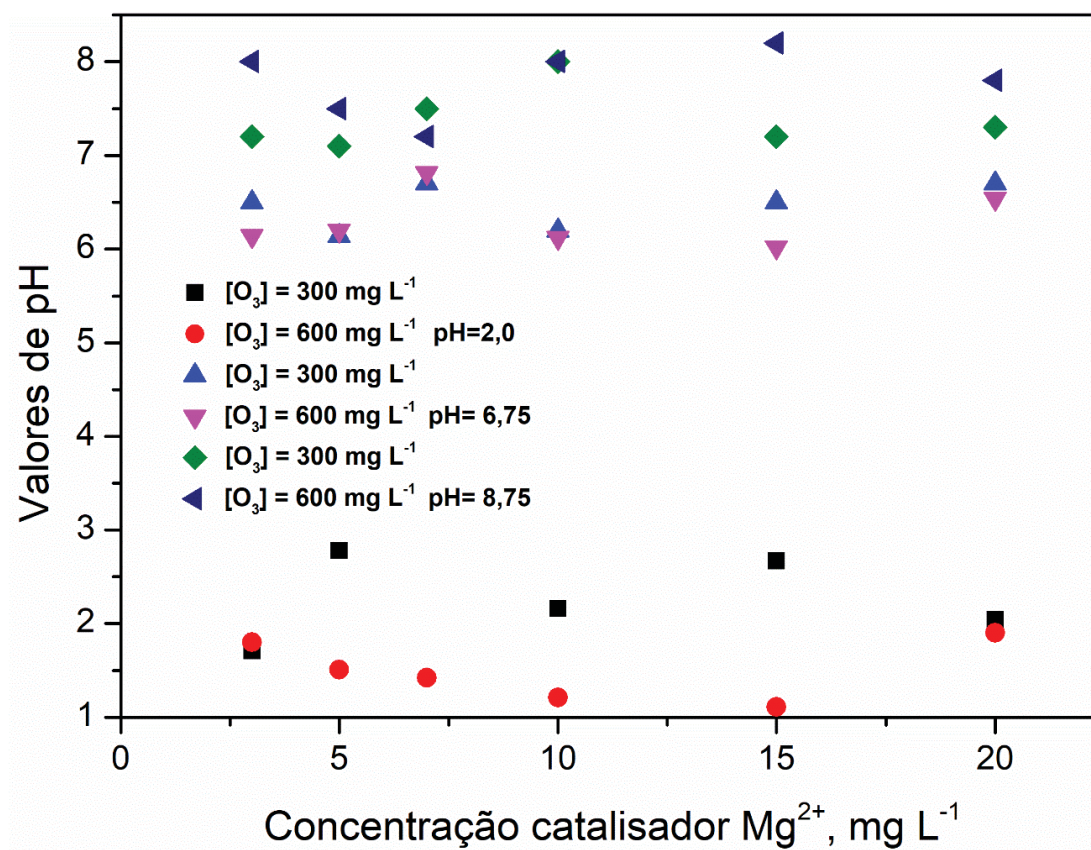


FONTE: O autor (2019).

ANEXO 3

ANEXO 3 - VALORES FINAIS DE

PH'S MEDIDOS AO FINAL DAS OZONIZAÇÕES CATALÍTICAS HOMOGNÊNEAS SISTEMA O_3/Mg^{2+}

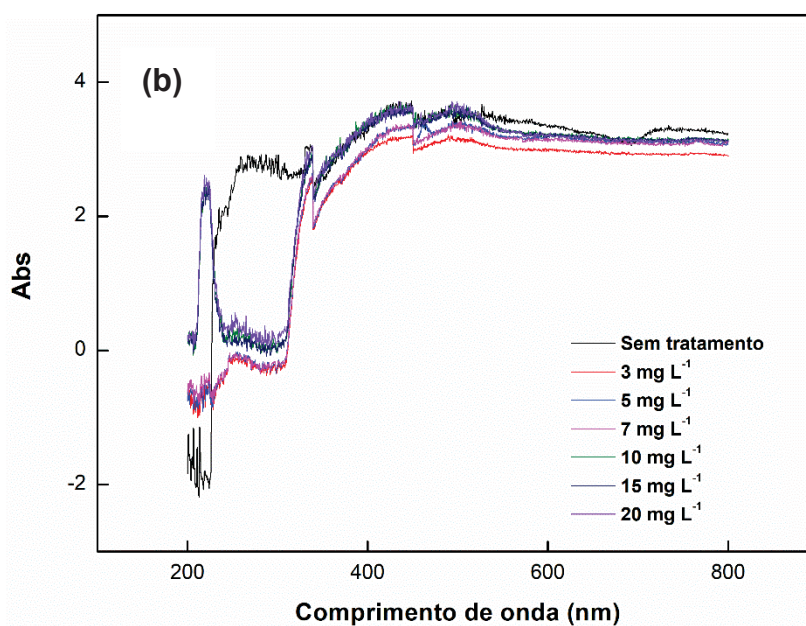
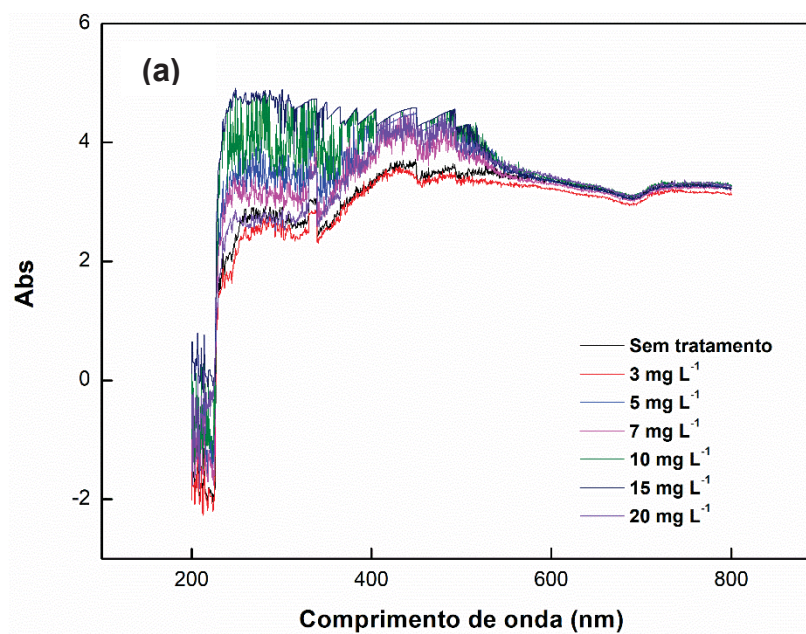


FONTE: O autor (2019).

ANEXO 4

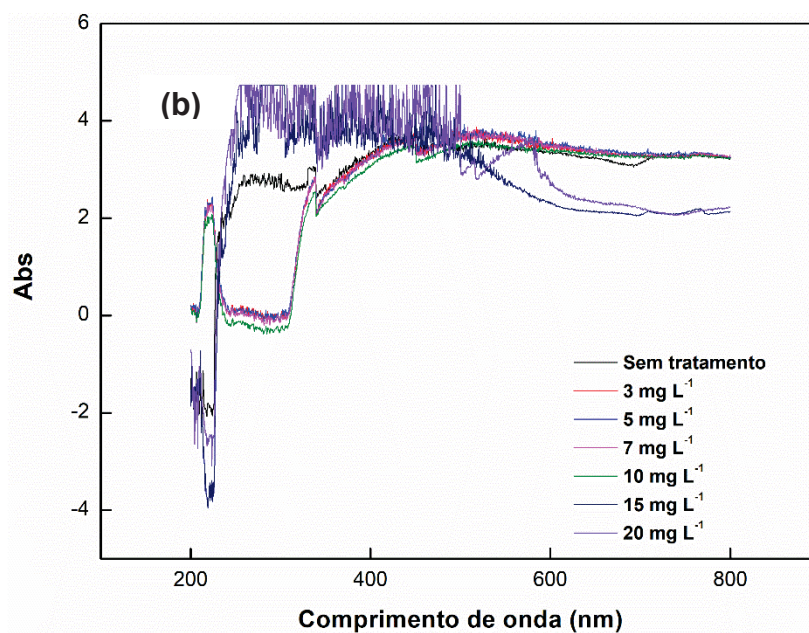
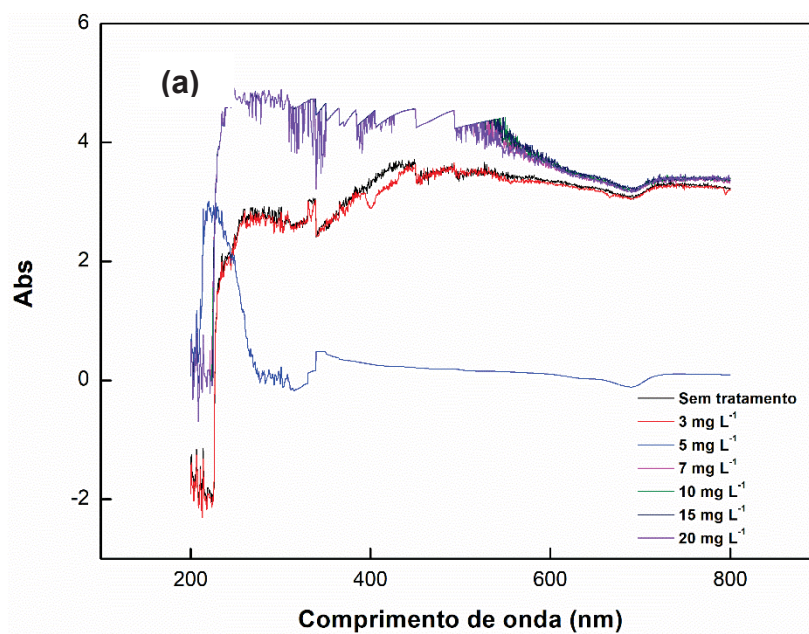
ANEXO 4 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE FERRO EM DIFERENTES CONDIÇÕES

(A) pH= 2,0 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 2,0 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹



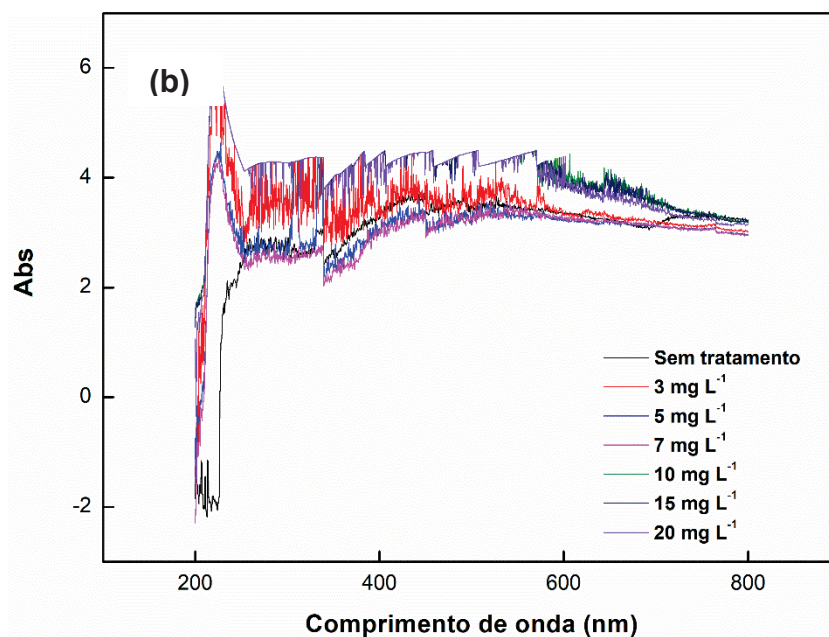
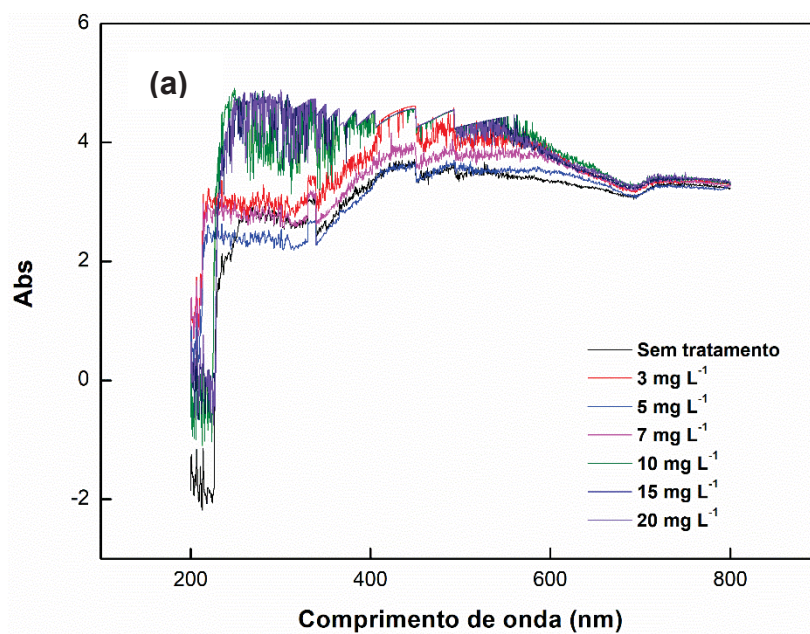
ANEXO 5**ANEXO 5 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE FERRO EM DIFERENTES CONDIÇÕES**

(A) pH= 6,75 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 6,75 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹



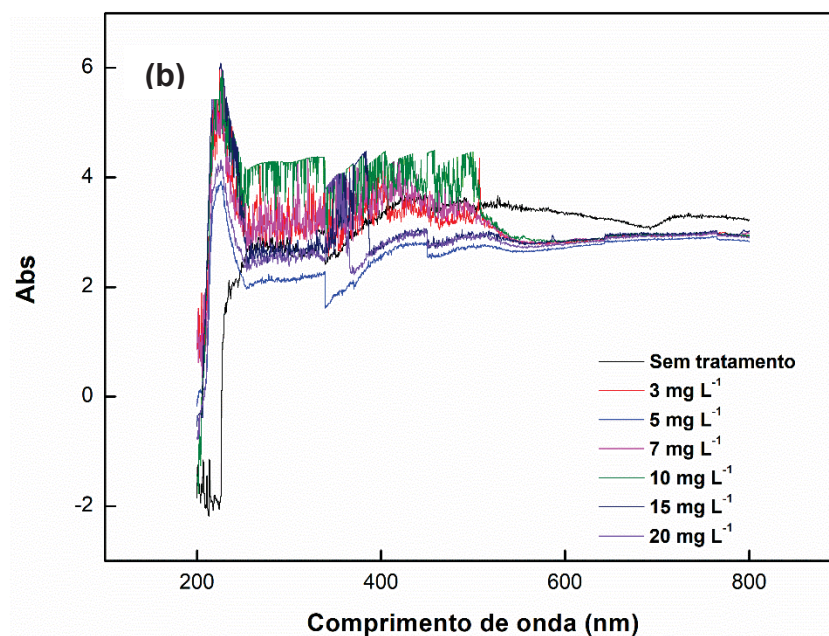
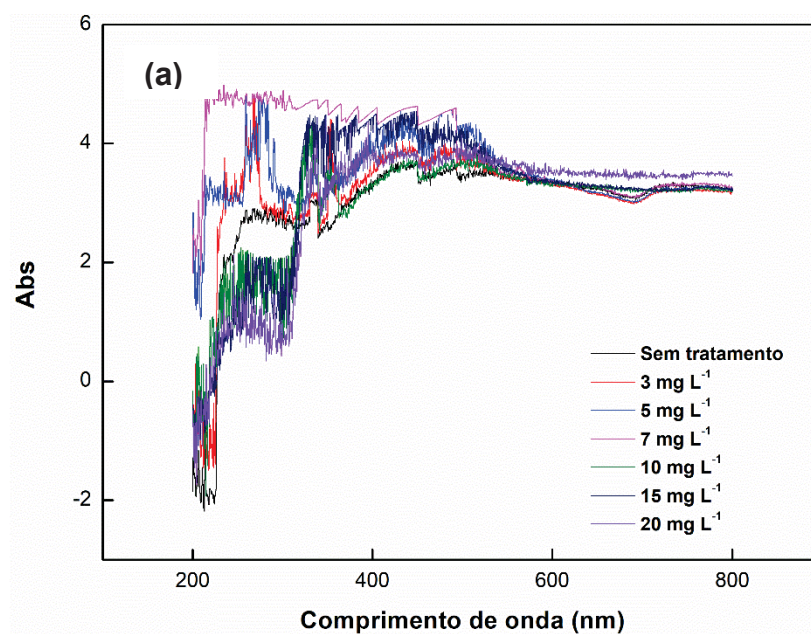
ANEXO 6**ANEXO 6 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE FERRO EM DIFERENTES CONDIÇÕES**

(A) pH= 8,5 TAXA DE $O_3= 0,3 \text{ g h}^{-1}$, (B) pH= 8,5 TAXA DE $O_3= 0,6 \text{ g h}^{-1}$



ANEXO 7**ANEXO 7 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE COBRE EM DIFERENTES CONDIÇÕES**

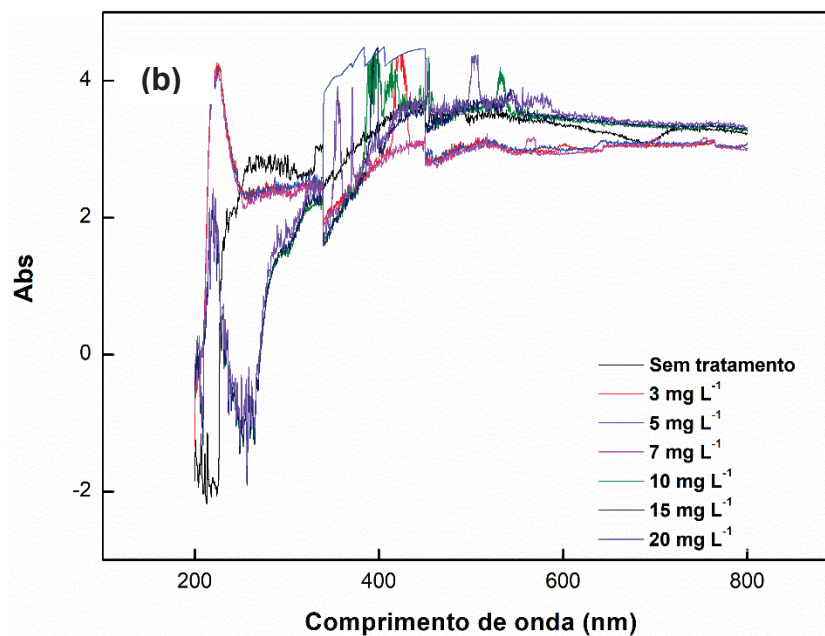
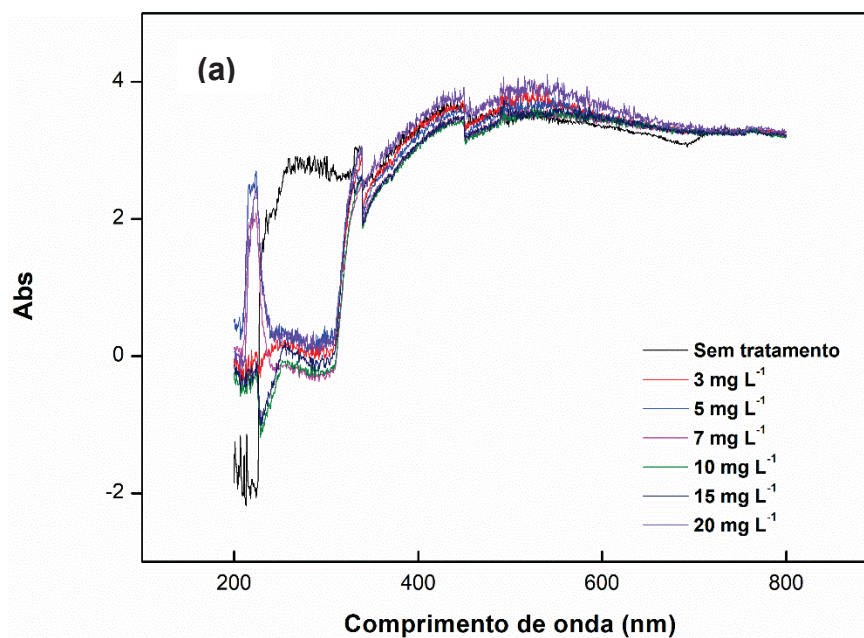
(A) pH= 2,0 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 2,0 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹



ANEXO 8

ANEXO 8 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE COBRE EM DIFERENTES CONDIÇÕES

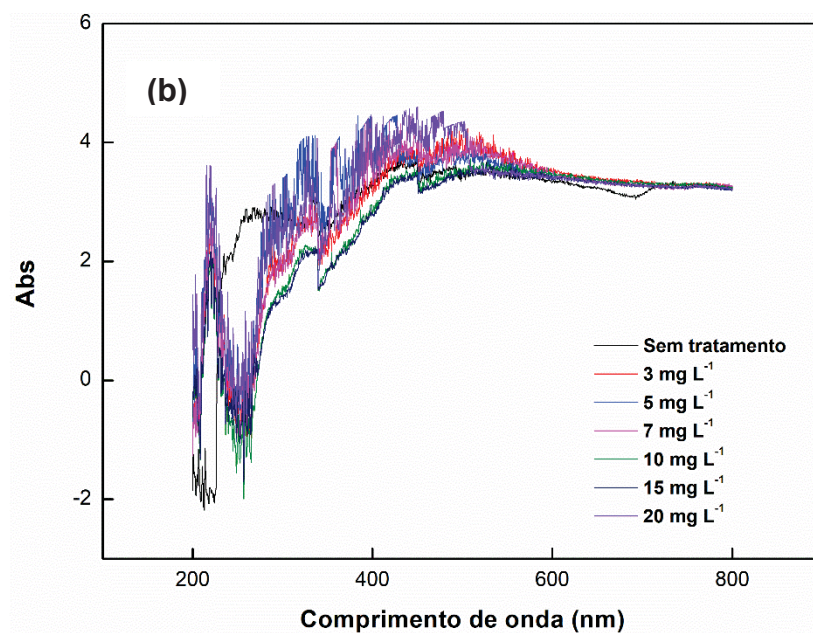
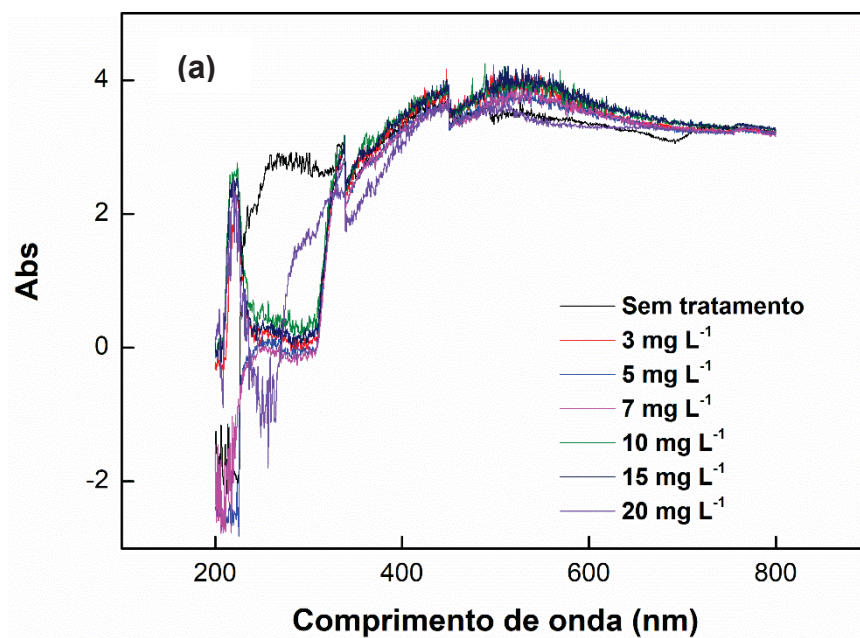
(A) pH= 6,75 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 6,75 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹



ANEXO 9

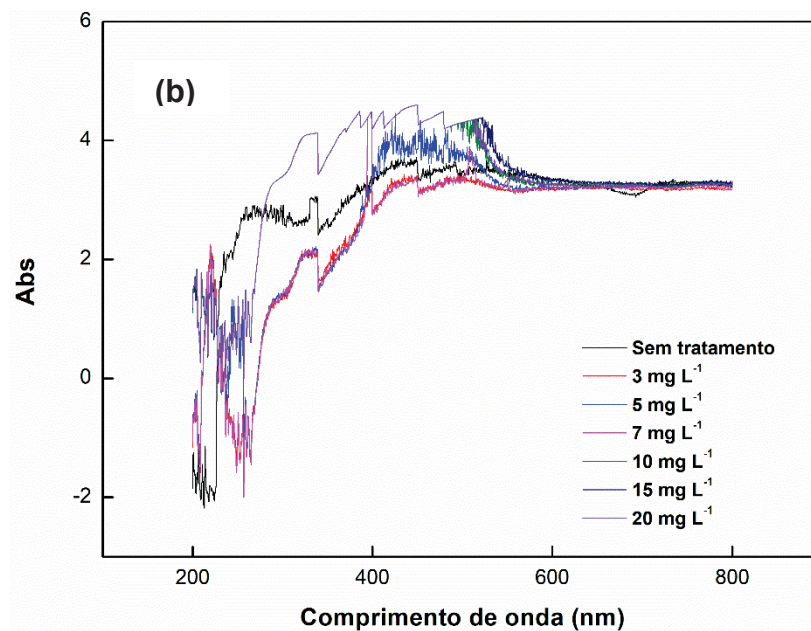
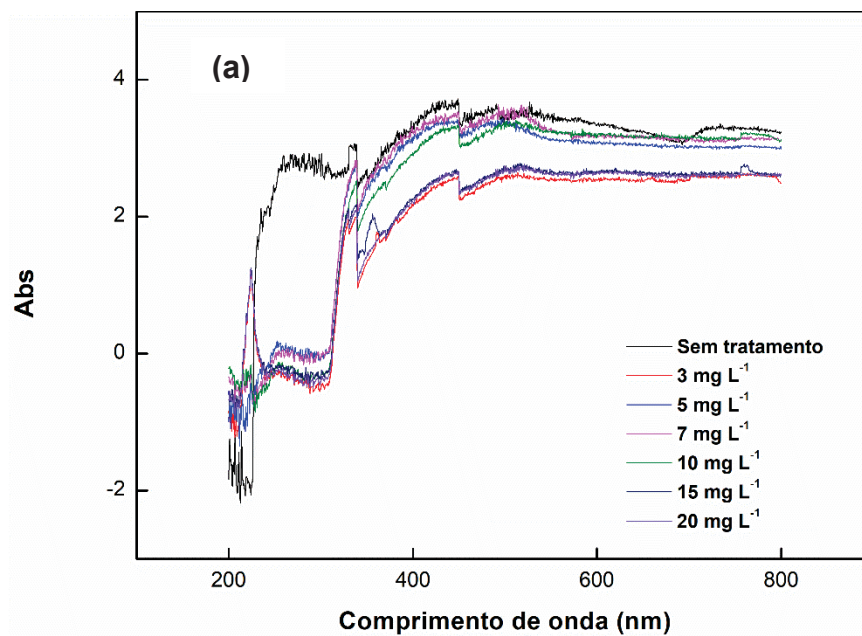
ANEXO 9 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE COBRE EM DIFERENTES CONDIÇÕES

(A) pH= 8,5 TAXA DE $O_3= 0,3 \text{ g h}^{-1}$, (B) pH= 8,5 TAXA DE $O_3= 0,6 \text{ g h}^{-1}$



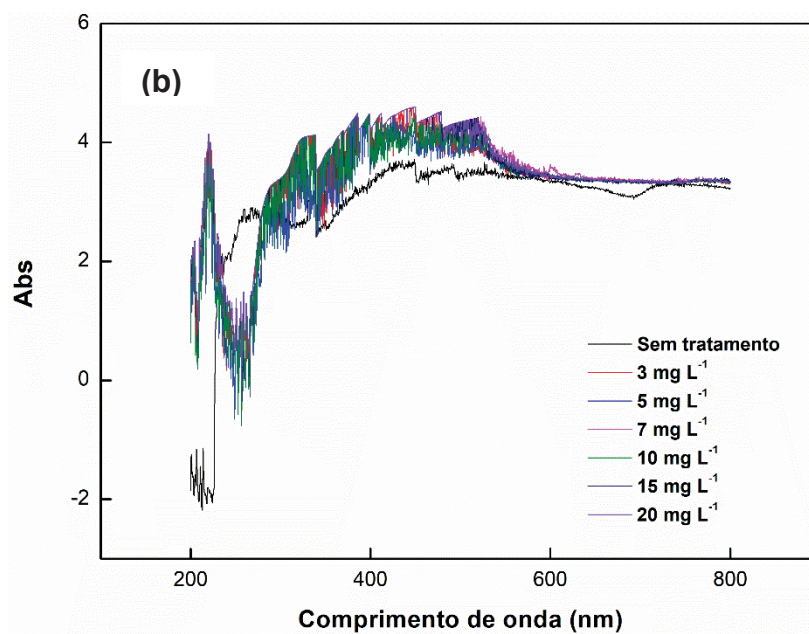
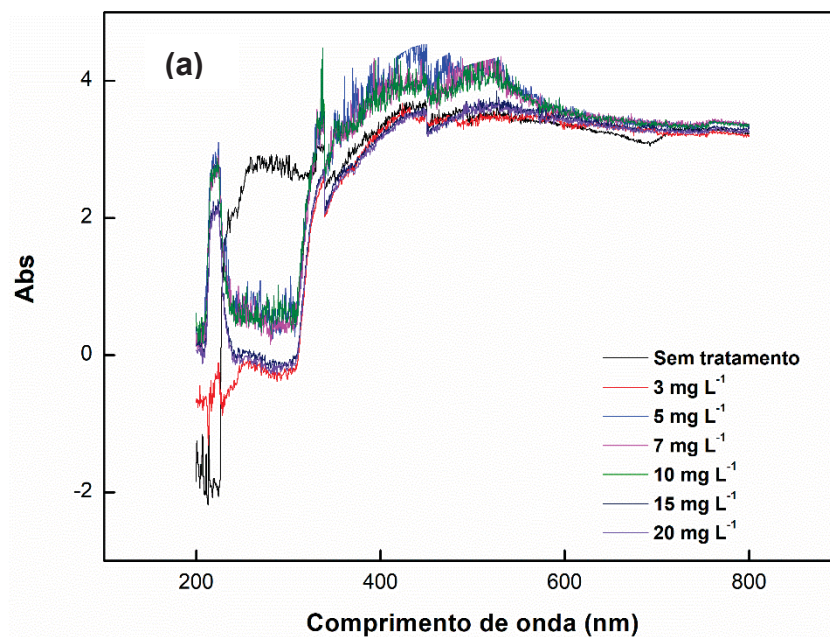
ANEXO 10

ANEXO 10 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE MAGNÉSIO EM DIFERENTES CONDIÇÕES (A) pH= 2,0 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 2,0 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹



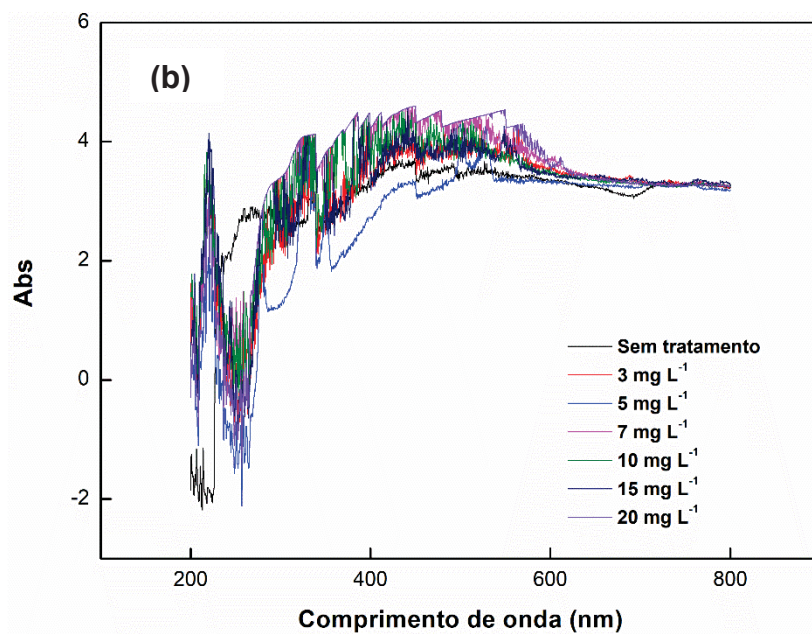
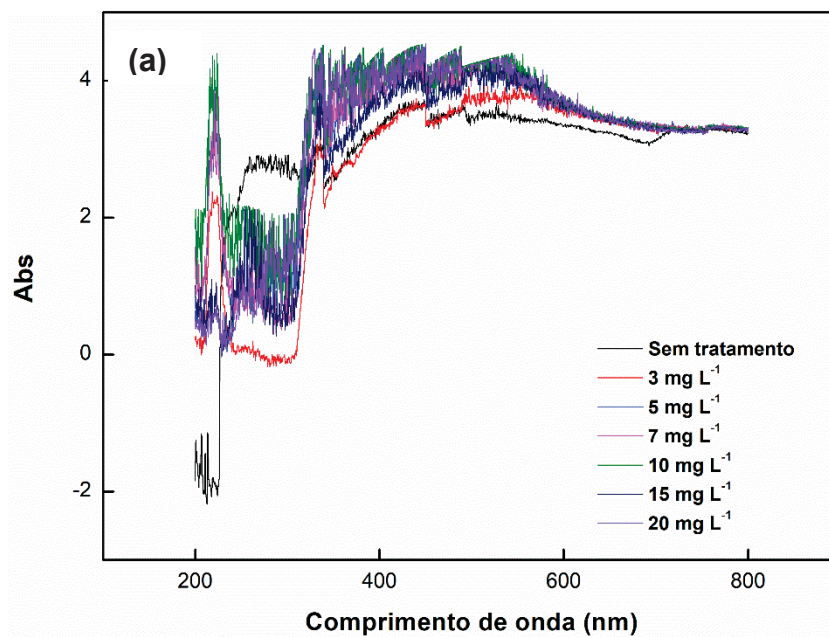
ANEXO 11

ANEXO 11 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE MAGNÉSIO EM DIFERENTES CONDIÇÕES (A) pH= 6,75 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 6,75 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹



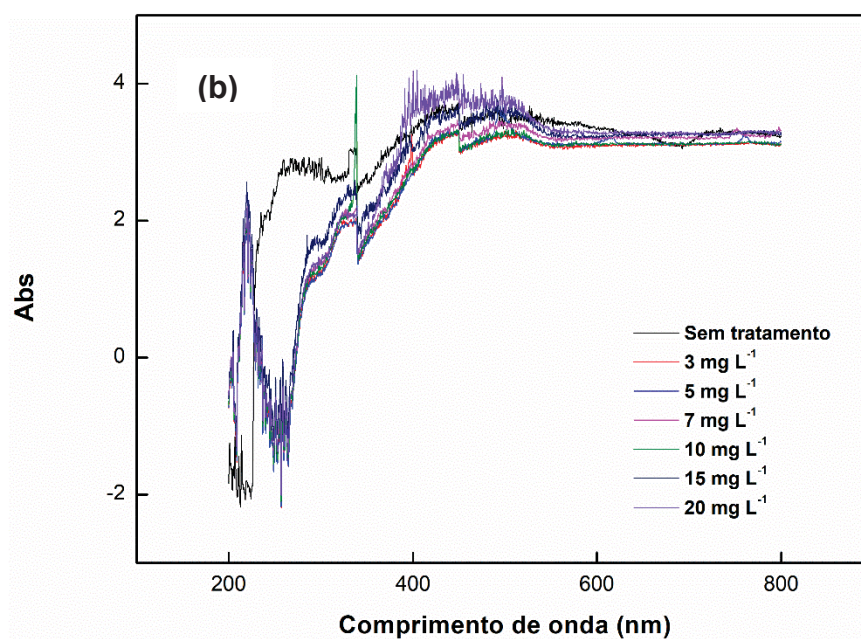
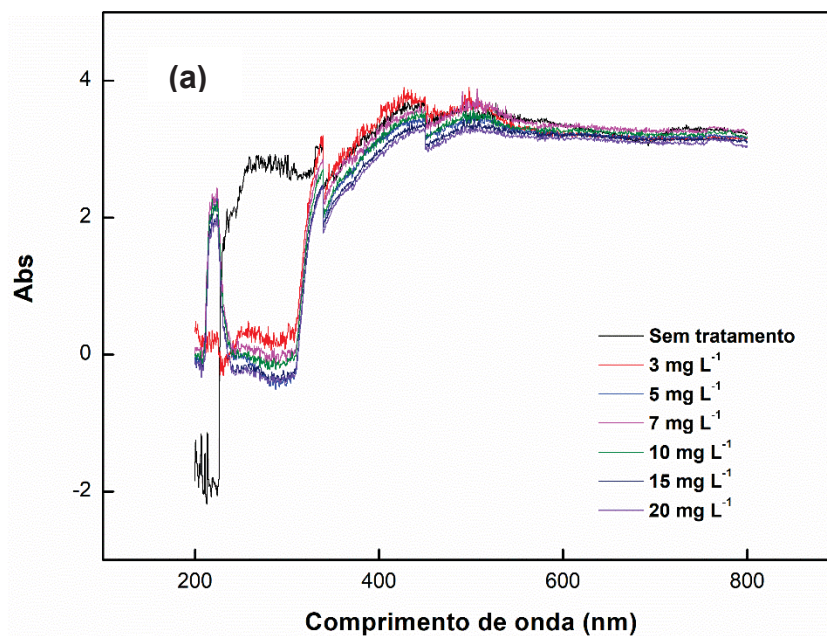
ANEXO 12

ANEXO 12 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE MAGNÉSIO EM DIFERENTES CONDIÇÕES (A) pH= 8,5 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 8,5 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹



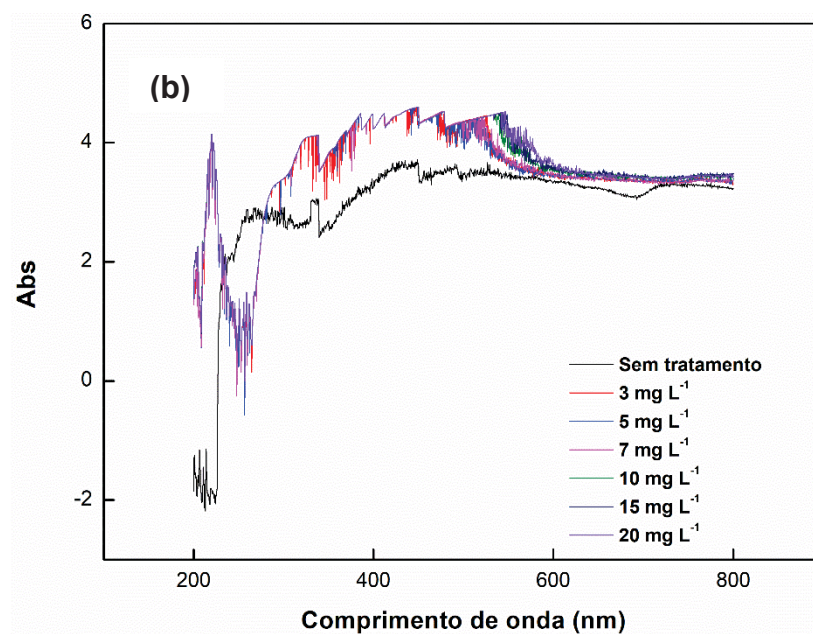
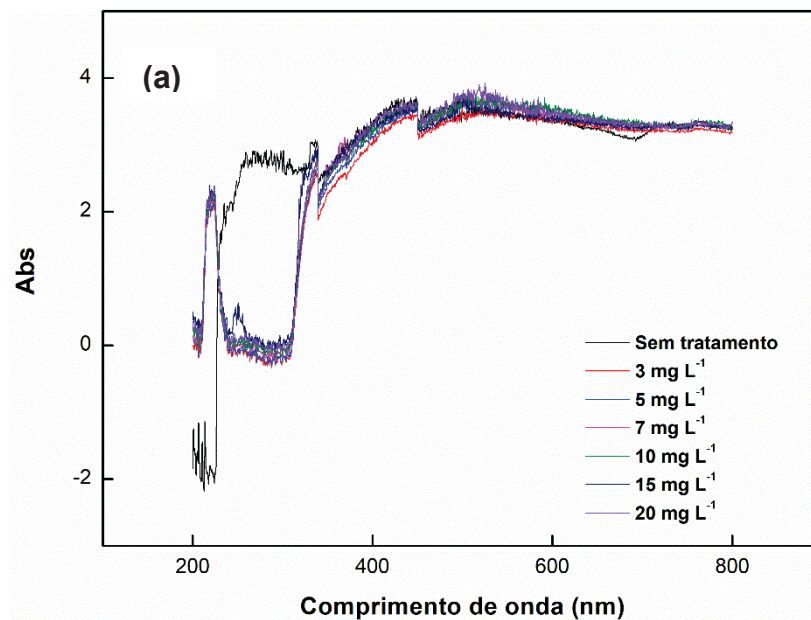
ANEXO 13

ANEXO 13 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE MANGANÊS EM DIFERENTES CONDIÇÕES (A) pH= 2,0 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 2,0 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹



ANEXO 14

ANEXO 14 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE MANGANÊS EM DIFERENTES CONDIÇÕES (A) pH= 6,75 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 6,75 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹



ANEXO 15

ANEXO 15 –VARREDURA ESPECTRAL DO CATALISADOR DE MANGANÊS EM DIFERENTES CONDIÇÕES (A) pH= 8,5 TAXA DE O₃= 0,3 g h⁻¹, (B) pH= 8,5 TAXA DE O₃= 0,6 g h⁻¹

